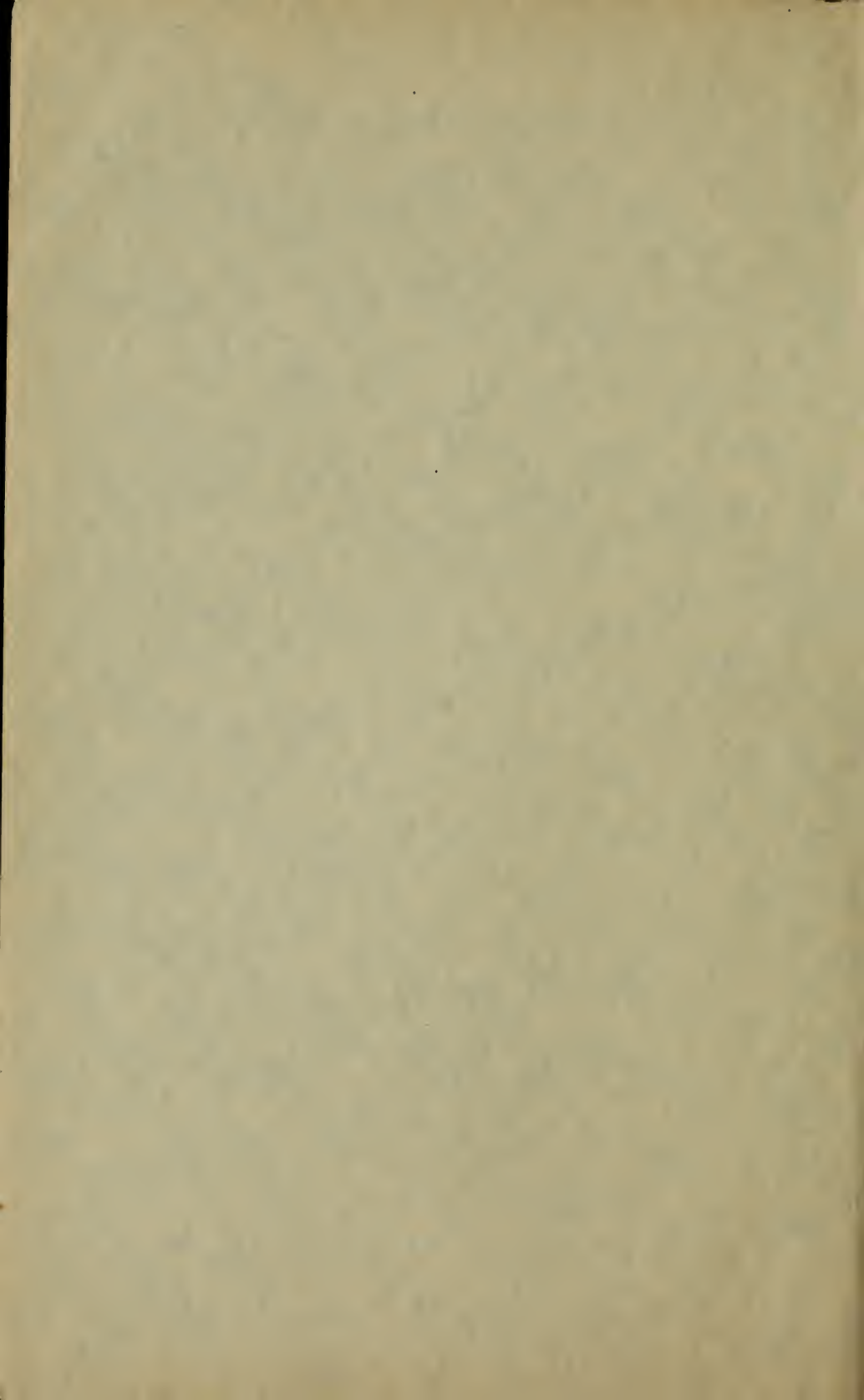


Arnold Sommerfeld

Atombau und Spektrallinien
Wellenmechanischer Ergänzungsband





Arnold Sommerfeld

Atombau und Spektrallinien

Wellenmechanischer Ergänzungsband



Mit 30 Abbildungen

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.
Braunschweig 1929

Alle Rechte vorbehalten

Printed in Germany

Vorwort.

Ich glaube einem allgemeinen Wunsche zu entsprechen, wenn ich versuche, in diesem Ergänzungsbande die neue Entwicklung darzustellen, welche seit den Jahren 1924 bis 1926 (L. de Broglie, Heisenberg, Schrödinger) die äußere Form der Atomphysik umgestaltet hat. Daß der innere Gehalt der Theorie, d. h. ihre mit der Erfahrung vergleichbaren quantitativen Aussagen, diesen Erneuerungsprozeß in den meisten Punkten überdauert hat, ist für den Sachkundigen unverkennbar. Die neue Entwicklung bedeutet nicht einen Umsturz, sondern eine erfreuliche Weiterbildung des Bestehenden mit vielen grundsätzlichen Klärungen und Verschärfungen.

Ich habe diesen Ergänzungsband als „wellenmechanisch“ bezeichnet, weil die Schrödingerschen Methoden in der praktischen Handhabung offensichtlich den spezifischen „quantenmechanischen“ Methoden überlegen sind. Aber ich habe andererseits keinen Zweifel darüber gelassen, daß die allgemeinen Gedanken, welche Heisenberg zur Aufstellung der Quantenmechanik geführt haben, auch für den Ausbau der Wellenmechanik unentbehrlich sind. Der ursprüngliche Schrödingersche Standpunkt, daß Übergänge nur zwischen koexistierenden Zuständen stattfinden sollen, ist offenbar zu eng und tut den Tatsachen Zwang an; ich habe daher die gleichberechtigte Behandlung von Zuständen und Übergängen, wie sie Heisenberg von Anfang an vorsieht, in die Wellenmechanik übernommen, insbesondere bei der Ableitung der Frequenz-Bedingung, der Polarisations- und Intensitäts-Regeln in § 5 von Kap. I. Das bedeutet allerdings einen Verzicht auf die weitergehenden wellen-kinematischen Ziele, die sich Schrödinger und de Broglie gestellt hatten, und die Zurücksteckung des Bildlichen

hinter den Formalismus. Das Elektron bleibt auch in der Wellenmechanik letzten Endes eine Punkt-Ladung und das Lichtquant ein punktförmiges Energie-Zentrum. Der Dualismus aber zwischen Lichtquant und Lichtwelle dehnt sich ins Korpuskulare aus: neben der Elektronen-Korpuskel haben wir die Elektronen-Welle, mit all' ihren täglich sich häufenden experimentellen Bestätigungen.

Seit mehreren Semestern war ich bemüht, in meinen Universitäts-Vorlesungen mir und meinen Zuhörern die Haupt-Ergebnisse der Wellenmechanik in möglichst einfacher Form klarzumachen. Es zeigte sich, daß in allen Fällen, die sich vollständig integrieren lassen, die „Polynom-Methode“ ausreicht und ohne besondere funktionen-theoretische Hilfen zur endgültigen analytischen Darstellung führt, während andererseits die „Methode der erzeugenden Funktionen“, welche zwar oft sehr elegant, aber immer etwas künstlich die Intensitäts-Integrale liefert, sich ersetzen läßt durch die direkte Verwertung der Orthogonalitäts-Bedingungen. Es lag mir daran, solche zwar nicht tief gehenden, aber einheitlichen und vereinfachenden Gesichtspunkte in der vorliegenden Darstellung durchzuführen. Viel wesentlicher ist die Vereinfachung, welche in der Diracschen Theorie des Elektrons sich dadurch erzielen ließ, daß die vierdimensionalen Matrizen fast ganz zurückgedrängt und auf die unmittelbar geometrisch deutbaren zweidimensionalen Matrizen reduziert werden konnten.

Die Darstellung dieses Ergänzungsbandes schließt direkt an die vierte deutsche Auflage an. Auf diese beziehen sich alle Zitate, soweit sie durch Kap. 1 bis 9 oder Zusatz soundso eingeleitet sind. Die beiden Kapitel dieses Ergänzungsbandes werden im Gegensatz dazu als Kap. I und II bezeichnet, so zwar, daß Kap. I die grundlegenden Begriffe und ihre Anwendung auf elementarere Probleme enthält, Kap. II die schwierigeren Störungs- und Beugungs-Rechnungen und, als Schwierigstes, die relativistische Theorie des Elektrons. Natürlich kann der gegenwärtige Band auch als Ergänzung der englischen Ausgabe dienen, wenn auch die Zitate nicht direkt auf diese Rücksicht nehmen.

Als Leser habe ich, wie auch bei den früheren Auflagen des Hauptteiles, ebenso sehr den experimentell, wie den theoretisch gerichteten Physiker vor Augen gehabt. Ich habe mich deshalb wesentlich auf solche Probleme beschränkt, die unmittelbares physikalisches Interesse beanspruchen dürfen. Die allgemeinen Spekulationen der Transformations-Theorie von Wahrscheinlichkeiten kommen demgegenüber sehr zu kurz, ebenso die prinzipiellen Fragen über Unschärfe und Beobachtbarkeit. Über diese allgemeinen Dinge wird es, wie ich höre, bald andere Darstellungen von berufener Seite geben. Ich wollte dem bisherigen Charakter meines Buches treu bleiben und mich deshalb möglichst an konkrete Fragen halten. Gern hätte ich die Systematik der Spektren vom wellenmechanischen Standpunkt aus neu bearbeitet. Aber weder reichte der Raum noch die Zeit dafür aus; auch wird die Theorie des relativistischen Elektrons noch weiter geklärt werden müssen, bevor diese Dinge hinreichend durchsichtig gemacht werden können.

In den §4 und 7 von Kap. II über Photo- und Compton-Effekt habe ich mich der Mitwirkung meines Kollegen F. Kirchner zu erfreuen gehabt. Dr. S. Bochner verdanke ich viele mathematische Hinweise und Anregungen. Mein besonderer Dank aber richtet sich an meinen treuen Mitarbeiter Dr. K. Bechert, der mir nicht nur in allen technischen Fragen des Druckes und in allen Einzelheiten des Manuskripts unermüdlich zur Seite stand, sondern auch an vielen Stellen selbständig mitgewirkt hat, besonders in dem Schluß-Paragraphen über den Elektronen-Spin, so daß ich ohne seinen hingebenden Beistand zur gegebenen Zeit schwerlich mit dieser Arbeit zum guten Ende gekommen wäre.

München, August 1928.

A. Sommerfeld.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Kapitel I. Einführung in die Wellenmechanik. Grundlagen und einfachste Anwendungen	1—169
§ 1. Die Schrödingersche Wellengleichung und die de Brogliesche Wellenlänge	1
§ 2. Erläuterung der mathematischen Methode: Kugelfunktionen, Besselsche Funktionen	9
A. Kugelfunktionen	9
B. Besselsche Funktionen	15
§ 3. Oscillator und Rotator, ihre Eigenwerte nach der Wellenmechanik	17
A. Der lineare harmonische Oscillator	17
B. Der Rotator im Raum	20
C. Der Rotator in der Ebene, der Oscillator in der Ebene und im Raum	22
D. Der oscillierende Rotator	24
E. Die zweiatomige Molekel, Translation, Rotation und Oscillation	32
§ 4. Der Oscillator nach der Quantenmechanik	34
§ 5. Vervollständigung der Wellenmechanik, Frequenz-Bedingung, Intensitäts-Fragen	45
§ 6. Intensitätsfragen beim Oscillator und Rotator	57
A. Der lineare harmonische Oscillator	57
B. Der räumliche Rotator	62
§ 7. Das Kepler-Problem	70
A. Eigenwerte und Eigenfunktionen, diskretes und kontinuierliches Spektrum	70
B. Zwei- und eindimensionales Kepler-Problem	80
C. Numerische und graphische Darstellung der Eigenfunktionen. Wellenmechanische Bedeutung der Quantenzahlen. Vergleich mit den früheren Bahnvorstellungen. Sphärische und axiale Symmetrie der Ladungswolke	83
D. Mitbewegung des Kerns	89
E. Die Auswahlregeln beim Kepler-Problem	92
F. Intensitäts-Fragen, Lyman- und Balmer-Serie	94

§ 8.	Statistische Auffassung der kontinuierlichen Ladungswolke. Abgeschlossene und nichtabgeschlossene Schalen. Magnetische Momente. Räumliche Quantelung. Physikalische Anwendungen (Wirkungssphäre bei Zusammenstößen, vermeintliche Doppelbrechung im Magnetfelde, Gitterkräfte)	98
	A. Statistische Auffassung der kontinuierlichen Ladungsverteilung	98
	B. Symmetrie der Ladungs-Verteilung, insbesondere bei abgeschlossenen Schalen	100
	C. Die nichtabgeschlossenen Schalen und ihre magnetischen Momente	105
	D. Individuelles l und Gruppen-Quantenzahl \bar{l} . Räumliche Quantelung	110
	E. Wirkungssphäre bei Zusammenstößen, vermeintliche Doppelbrechung im Magnetfelde.	114
	F. Die Kristallgitter-Kräfte	116
§ 9.	Relativistische Verallgemeinerungen. Das Variations-Prinzip. Anwendung auf das Kepler-Problem.	118
	A. Die relativistische Form der Wellengleichung	119
	B. Die optische Analogie im relativistischen Falle	123
	C. Der relativistische Viererstrom	124
	D. Das Variations-Prinzip	127
	E. Das relativistische Kepler-Problem	132
	F. Historisches und Kritisches	138
§ 10.	Der Zeeman-Effekt	140
§ 11.	Das Molekül als symmetrischer Kreisel	145
	A. Die Wellengleichung in allgemeinen Koordinaten	146
	B. Anwendung auf die Eulerschen Winkel und die Drehung des starren Körpers	149
	C. Integration der Wellengleichung	153
§ 12.	Über das Verhältnis der Quantenbedingungen in der Wellenmechanik und in der älteren Quantentheorie	158
	A. Der harmonische Oscillator	162
	B. Das Kepler-Problem	165
Kapitel II. Störungs- und Beugungsproblem. Das Kreisel-Elektron		170—340
§ 1.	Die Schrödingersche Störungstheorie	170
	A. Das Störungs-Schema im nichtentarteten Fall	170
	B. Störung bei mehrfachen Eigenwerten	174
§ 2.	Der Stark-Effekt	180
	A. Die Wellengleichung in parabolischen Koordinaten	181
	B. Störung der Eigenwerte in erster Ordnung.	184
	C. Der Stark-Effekt erster Ordnung.	187
	D. Stark-Effekt höherer Ordnung.	188

	Seite
§ 3. Dispersions-Theorie	193
A. Störung des Atoms durch eine auffallende Lichtwelle	194
B. Frequenz und Stärke des Mitschwingens. Die Dispersions-Formel	197
C. Diskussion der Dispersionsformel. Berechnung der Oscillatorenstärken f	200
D. Nicht-kohärente Streuung, Smekalsche Sprünge	203
§ 4. Photo-Effekt	207
A. Störung im kontinuierlichen Spektrum.	208
B. Die Richtungsabhängigkeit der Photo-Elektronen bei langwelligem Licht	211
C. Einseitigkeit der Elektronen-Emission bei kurzwelligem Licht	215
D. Vergleich mit der Erfahrung	223
§ 5. Beugung am einzelnen Hindernis, Probleme des Zusammenstoßes zweier Teilchen	226
A. Ablenkung der α -Strahlen durch Atome	226
B. Vergleich mit der Erfahrung, Übertragung der vorangehenden Resultate auf Elektronen-Strahlen	234
C. Zusammenstoß von Elektronen und Gasmolekülen	237
§ 6. Gitterbeugung der Materie, Kristall-Interferenzen von Elektronen-Wellen	241
A. Die Versuche von Davisson und Germer	241
B. Versuche von G. P. Thomson und anderen	249
§ 7. Compton-Effekt.	250
A. Die wellenmechanischen Äquivalente von Energie- und Impuls-Satz	251
B. Breite der verschobenen Compton-Linie, Polarisation, Intensität	257
§ 8. Das Helium-Problem	265
A. Erste Näherung und Schema der Störungs-Rechnung. Allgemeine Struktur des Helium-Spektrums	267
B. Die Feinstruktur des Helium-Spektrums	273
C. Quantitative Durchführung der Störungs-Rechnung	277
§ 9. Wellenmechanische Umdeutung klassischer Größen	283
A. Energie und Impuls	283
B. Schwerpunkts-Satz	287
C. Flächen-Satz	290
D. Virial-Satz	292
E. Differentieller Flächen-Satz	294
F. Ungenauigkeits-Relation und Unschärfe	299
§ 10. Über die Natur des Elektrons	302
A. Das kräftefreie Elektron	302
B. Das Elektron im elektromagnetischen Felde und sein magnetisches Moment	304

	Seite
C. Das mechanische Moment des Elektrons	307
D. Transformation auf Polar-Koordinaten	312
E. Einführung zweireihiger Matrizen	313
F. Integration in den Winkel-Koordinaten	318
G. Bestimmung der vierreihigen Matrizen a_k	326
H. Die radialen Differentialgleichungen des Kepler-Problems	331
I. Die Feinstruktur-Formel	334
Namen- und Sachverzeichnis	341
Druckfehler und Verbesserungen	352

Kapitel I.

Einführung in die Wellenmechanik. Grundlagen und einfachste Anwendungen.

§ 1.

Die Schrödingersche Wellengleichung und die de Brogliesche Wellenlänge.

Der Gegensatz zwischen makroskopischem und mikroskopischem Geschehen ist oft betont worden. Makroskopisch sieht sich z. B. der Zustand eines Wärme-Gleichgewichtes ganz anders an als mikroskopisch nach der kinetischen Gastheorie. Auch Mechanik und Elektrodynamik sind makroskopischen Ursprungs. Sie ungeändert auf die Verhältnisse im Atom zu übertragen, bedeutet eine an sich unberechtigte Zumutung an die Natur. Aber gewichtige Teilerfolge sprachen zugunsten der Extrapolation ins Mikroskopische. Das Studium der inner-atomaren Elektronenbahnen, das für die gesamte Kenntnis des Atoms, insbesondere für die Entzifferung der Spektren so ungeheuer fruchtbar geworden ist, beruhte auf der klassischen Mechanik; und die Korrespondenz-Betrachtungen, die wir zur Beantwortung von Intensitäts- und Polarisations-Fragen benötigten, wurden der klassischen Elektrodynamik entnommen. Was zu den klassischen Prinzipien hinzukam, waren zwei Quantenaxiome. Wir deuten sie, unter Hinweis auf Kap. 2, § 3 und Kap. 1, § 6, kurz an durch die beiden Gleichungen:

$$(1) \quad \int p dq = n h \quad (\text{Quanten-Bedingung}),$$

$$(2) \quad h\nu = E_1 - E_2 \quad (\text{Frequenz-Bedingung}).$$

Erstere definiert die ausgezeichneten oder stationären Zustände des Atoms (allgemeiner des betreffenden Systems) und unterscheidet sie durch die ganze Zahl („Quantenzahl“) n ; letztere bestimmt

die Ausstrahlung beim Übergang aus einem ersten in einen zweiten Zustand durch die zugehörigen Energien¹⁾ E_1 und E_2 .

Aber verschiedene Anzeichen wiesen darauf hin, daß die mechanischen Gesetze, auch wenn sie in solcher Weise quantentheoretisch ergänzt waren, nicht die volle Wahrheit trafen. Ein besonders einfacher Fall ihres Versagens zeigte sich bei den Rotations-Banden der Moleküle. Diese waren nicht ganzzahlig, sondern halbzahlig zu numerieren (vgl. Kap. 9, § 2, insbesondere S. 712), wenn anders die Erfahrungs-Tatsachen ungezwungen wiedergegeben werden sollten. Ein anderes viel diskutiertes Beispiel lieferte der anomale Zeeman-Effekt. Die ungemein genau verifizierbare Landésche g -Formel verlangt $n(n+1)$ bzw. $j(j+1)$. . . an allen Stellen, wo wir klassisch n^2 bzw. j^2 . . . erwarten sollten (vgl. Kap. 8, S. 629). Man sprach vorübergehend von einem „nicht mechanischen Zwange“, von einer „mechanisch nicht beschreibbaren Zweideutigkeit des Modells“. Ferner versagte die bisherige Theorie bei Wechselwirkungsfragen, z. B. beim Heliumproblem, und zwar auch in solchen Fällen (höhere Serien), wo die Schuld nicht an dem problematischen Helium-Modell (vgl. Kap. 3, § 6) liegen konnte. Allerdings hat sich inzwischen gezeigt, daß ein Teil dieser angeblichen Verstöße gegen die Makro-Mechanik nicht der Mechanik selbst zur Last zu legen ist, sondern der Struktur des Elektrons. Dies gilt insbesondere von der magneto-mechanischen Anomalie beim Zeeman-Effekt (vgl. S. 620 und 635), vom Paschen-Back-Effekt des Wasserstoff-Atoms und von den halbzahligem j -Werten in der allgemeinen Systematik der Serien-Spektren. Aber es bleiben andere Unstimmigkeiten bestehen, welche auf den Gegensatz zwischen Mikro- und Makro-Mechanik hinweisen.

Wie können wir nun ohne zu große Willkür zu einer den Atom-Vorgängen angepaßten Mikromechanik gelangen? Wir folgen Erwin Schrödinger²⁾, wenn wir von dem umfassenden ana-

¹⁾ Wir bevorzugen im folgenden die Bezeichnung E an Stelle des früheren W , um anzudeuten, daß wir jetzt die Energie im allgemeinen anders normieren werden als früher, nämlich von einem rationellen Nullpunkt aus. Während fürs erste dieser Normierungs-Unterschied belanglos ist, wird er wesentlich werden in § 5 und besonders bei der relativistischen Verallgemeinerung in § 9.

²⁾ Die grundlegenden Arbeiten von Schrödinger erschienen in den Ann. d. Phys. unter dem Titel „Quantisierung als Eigenwertproblem“, Bd. 79, erste und zweite Mitteilung; Bd. 80, dritte Mitteilung; Bd. 81, vierte Mitteilung. Ferner Bd. 79 „Über das Verhältnis der Heisenberg-

lytischen System der Hamiltonschen Mechanik ausgehen. Hamilton entwickelte es im Zusammenhang mit seinen geometrisch-optischen Untersuchungen der astronomischen Instrumente¹⁾ und ließ sich von den Vorstellungen der damals (1828 bis 1837) aufkommenden Wellenoptik inspirieren.

Die Wellenoptik beschreibt die optischen Vorgänge durch lineare partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung und leitet aus ihnen die Wellenflächen (Flächen gleicher Phase) ab. Die Lichtstrahlen können wellenoptisch, wenigstens in isotropen Medien, definiert werden als orthogonale Trajektorien der Wellenflächen.

Die geometrische oder Strahlenoptik andererseits war ursprünglich eine Mechanik Newtonscher Licht-Partikeln; die Lichtstrahlen bedeuteten die Bahnen dieser Partikeln. Hamilton übernahm nun aus der Wellenoptik den Begriff der Wellenflächen und konstruierte sie als die zu den Lichtstrahlen orthogonalen Flächen. Ist $S = \text{Const}$ die Gleichung derselben, so genügt S einer partiellen Differentialgleichung erster Ordnung zweiten Grades. Dies ist die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung der Mechanik, S bedeutet entsprechend unserer früheren Bezeichnung von S . 782 die Hamiltonsche charakteristische Funktion oder „Wirkungsfunktion“. Man gelangt so zunächst zur Differentialgleichung und zur Wirkungsfunktion für den einzelnen Massenpunkt (die einzelne Lichtpartikel) und erweitert die Methode unschwer auf beliebige mechanische Systeme.

Wir wollen nun den Hamiltonschen Weg rückwärts gehen. Während Hamilton von der Wellenoptik über die Strahlenoptik zur allgemeinen Formulierung der Makromechanik gelangte, wollen wir mit Schrödinger von der Makromechanik über die Strahlen- und Wellenoptik zur Mikromechanik übergehen. So wie die Wellenoptik eine Verfeinerung der Strahlenoptik für Abmessungen von der Größe der Wellenlänge ist, so erwarten wir eine Mikromechanik zu gewinnen, welche die Makromechanik verfeinert und für Atom-Dimensionen brauchbar macht.

Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen“. Zusammengefaßt mit einer Note aus den Naturwiss. in der Monographie: „Abhandlungen zur Wellenmechanik“, Leipzig 1927, 2. Aufl., 1928.

¹⁾ Außer den in Zusatz 7, S. 803, gegebenen Literatur-Nachweisen vgl. besonders F. Klein: Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert, Springer 1926, Bd. I, Kap. 5.

Wir beginnen mit der Makromechanik des einzelnen Massenpunktes in rechtwinkligen Koordinaten. Ausgehend von der Energiegleichung ($E =$ Energie-Konstante, $V =$ potentielle Energie als reine Funktion der xyz):

$$(3) \quad \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = E - V,$$

erhalten wir nach den allgemeinen Regeln von S. 782 die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung:

$$(4) \quad \Delta_1 S = 2m(E - V), \quad \Delta_1 S = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2.$$

Andererseits schreiben wir die Differentialgleichung der Wellenoptik an:

$$(5) \quad \Delta u = \frac{1}{a^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad \Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}.$$

u ist eine rechtwinklige Komponente des optischen Feldes oder des zugehörigen Vektorpotentials, a die (von Ort zu Ort im allgemeinen variable) Phasen-Geschwindigkeit des Lichtes. Wir wollen aber die Zeitabhängigkeit, auf die wir erst in § 5 eingehen, sogleich eliminieren durch den monochromatischen Ansatz

$$(5a) \quad u = \psi e^{i\omega t}.$$

Wir setzen

$$\frac{\omega}{a} = k$$

und nennen k die „Wellenzahl“. Diese Benennung rechtfertigt sich dadurch, daß im Falle einer ebenen Welle (vgl. den Schluß dieses §) k gleich $2\pi/\lambda$ wird, wo λ die Wellenlänge, d. h. die räumliche Periodizität der ebenen Welle ist. k bedeutet also, genauer gesagt, die Anzahl der Wellenlängen, die bei der ebenen Welle auf 2π Längeneinheiten kommen. Ferner führen wir den Brechungsindex n gegen Vakuum ein (die Indizes 0 weisen auf „Vakuum“ hin, a_0 ist also gleich der gewöhnlichen Lichtgeschwindigkeit c):

$$n = \frac{a_0}{a} = \frac{c}{a}, \quad k = nk_0.$$

Mit diesen Bezeichnungen folgt aus (5) und (5a):

$$(6) \quad \Delta \psi + n^2 k_0^2 \psi = 0.$$

Von hier aus gewinnen wir den Übergang zur Strahlenoptik nach einem Gedanken von Debye¹⁾ folgendermaßen: In der Strahlenoptik sehen wir die Wellenlänge λ_0 als „klein“, also k_0 als „groß“ an („klein“ heißt: unendlich klein gegen alle vorkommenden Abmessungen der optischen Apparatur). Wir schreiben:

$$(6a) \quad \psi = A e^{i k_0 S}$$

und behandeln darin A und S als „langsam veränderliche Größen“; d. h. wir vernachlässigen in den Ableitungen

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \left(i k_0 A \frac{\partial S}{\partial x} + \frac{\partial A}{\partial x} \right) e^{i k_0 S},$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \left[-k_0^2 A \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + i k_0 A \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + 2 i k_0 \frac{\partial A}{\partial x} \frac{\partial S}{\partial x} + \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} \right] e^{i k_0 S}$$

alle niederen Potenzen von k_0 gegen die jeweils höchste. Gl. (6) geht dann nach Fortheben von k_0^2 über in

$$(7) \quad \Delta_1 S = n^2.$$

Dies ist die Differentialgleichung des „Eikonals“, der für die Strahlenoptik charakteristischen Funktion. Der Vergleich mit (4) liefert formal (auf eine Dimensions-Schwierigkeit gehen wir sogleich ein)

$$(8) \quad n^2 = 2 m (E - V).$$

Die Hamiltonsche Mechanik operiert also, wenn wir sie strahlenoptisch deuten, mit einem nach Maßgabe von V variablen Brechungsindex; man hat etwas Ähnliches wie den krummlinigen Strahlen- gang in den Luftschichten der Erd-Atmosphäre. Wir setzen diesen Wert von n in die wellenoptische Differentialgleichung (6) ein und erhalten dadurch neben dem strahlenoptischen ein wellenoptisches Abbild der Mechanik:

$$(9) \quad \Delta \psi + 2 m (E - V) k_0^2 \psi = 0.$$

Hierzu ist aber zunächst noch eine dimensionale Bemerkung zu machen. In Gl. (4) hat S die Dimension einer Wirkung (erg sec), dagegen in (7) die einer Länge. Daher kommt es, daß der Vergleich von (7) und (4) zu der dimensional falschen Formel (8) führt (links eine reine Verhältniszahl, rechts eine Zahl von der Benennung g erg). Dementsprechend müssen wir jetzt die Dimension von k_0 in (9) abändern: k_0 muß die Dimension einer reziproken Wirkung erhalten,

¹⁾ Vgl. A. Sommerfeld und J. Runge, Ann. d. Phys. **35**, 290 (1911).

während es ursprünglich eine reziproke Länge war. Da k_0 überdies universell sein muß, bietet sich als möglicher Wert¹⁾ dar

$$(10) \quad k_0 = \frac{2\pi}{h},$$

wobei natürlich der Faktor 2π a priori willkürlich ist, aber a posteriori, durch den Vergleich mit bekannten quantentheoretischen Lösungen, eindeutig gerechtfertigt werden kann. Als endgültige Differentialgleichung der Mikromechanik im einfachsten Falle (einzeln Massenpunkt, konservatives Kraftfeld) erhalten wir daher aus (9):

$$(11) \quad \Delta\psi + 2m(E - V)\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2\psi = 0.$$

Wir nennen diese Gleichung die Wellengleichung²⁾, ψ die Wellenfunktion und betrachten (11) als Fundament der Wellenmechanik.

Zunächst wollen wir dieses Fundament verbreitern. Wir betrachten statt eines mehrere frei bewegliche Massenpunkte, welche durch konservative Kräfte miteinander gekoppelt sind. V soll also jetzt eine Funktion der Lagenkoordinaten dieser verschiedenen Massenpunkte sein. Den Fall, wo die Kräfte kein Potential haben (magnetisches Feld), wollen wir zurückstellen, bis wir die relativistische Verallgemeinerung unserer Wellengleichung (vgl. § 9) vornehmen können.

Wenn wir die Ableitung von (11) zurückverfolgen, so ergibt sich sinngemäß, daß wir im Energiesatz die kinetischen Energien überlagern müssen in der Form:

$$\sum_{(\alpha)} \frac{1}{2m_\alpha} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)_\alpha,$$

¹⁾ Es ist zu bedauern, daß Planck bei der Einführung seiner Konstanten das Energieelement $h\nu$ und nicht $h\omega$ genannt hat. Im letzteren Falle wäre wegen $\omega = 2\pi\nu$ der Wert von h gleich $\frac{1}{2\pi} 6,55 \cdot 10^{-27}$ erg sec. Statt (10) hätten wir dann $k_0 = 1/h$ und es würden sich auch sonst alle wellenmechanischen Formeln vereinfachen. Wir werden gelegentlich in der Folge, um störende Faktoren 2π fortzuschaffen, von der Abkürzung k_0 in (10) Gebrauch machen.

²⁾ Schrödinger selbst wollte ursprünglich den Namen „Wellengleichung“ für eine zu (5) analoge, die Zeit enthaltende Gleichung reservieren. Wir werden letztere zum Unterschied von (11) etwa „Zeitgleichung“ nennen; sie hat, wie wir in § 5 sehen werden, eine von (5) verschiedene Bauart.

wo der Index a die einzelnen Masspunkte numeriert. Drücken wir die p durch S aus und gehen von S zu ψ über, so erhalten wir als Verallgemeinerung von (11), wenn wir noch den Faktor k_0 aus (10) nach links hinübernehmen:

$$(12) \quad \sum_a \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_a} \Delta_a \psi + (E - V) \psi = 0.$$

Der Index a bei Δ bedeutet ersichtlich, daß der Differential-Parameter Δ in den rechtwinkligen Koordinaten x_a, y_a, z_a des a ten Masspunktes zu bilden ist. ψ selbst ist Funktion aller dieser Koordinaten und läßt sich im allgemeinen nicht in Bestandteile separieren, die nur von den Koordinaten je eines Punktes abhängen.

Es hat keine Schwierigkeit, für einen oder mehrere Masspunkte statt der rechtwinkligen krummlinige Koordinaten einzuführen. Dazu ist es nur nötig, in der Wellengleichung die betreffenden Differential-Ausdrücke Δ_a nach bekannten Regeln in die neuen Koordinaten zu transformieren. Handelt es sich nicht um freie, sondern um gebundene Masspunkte, zwischen deren Koordinaten Bedingungsgleichungen bestehen, so hat man, wie in der gewöhnlichen Mechanik, generalisierte (Lagrangesche) Koordinaten einzuführen, durch welche die Bedingungsgleichungen eliminiert werden. Doch ziehen wir es vor, auf diese Allgemeinheiten erst bei Gelegenheit eines speziellen Beispiels (§ 11) einzugehen.

Schrödinger hat auch eine sehr interessante Methode entwickelt, die Wellengleichung im speziellen Fall eines Masspunktes oder im allgemeinen Fall eines mechanischen Systems aus einem Variationsproblem abzuleiten. Indessen werden wir auch darauf erst später zu sprechen kommen, im Zusammenhang mit der relativistischen Verallgemeinerung der Wellengleichung (§ 9).

Zur Integration der Wellengleichung wollen wir hier nur bemerken: Es kommt darauf an, solche Integrale ψ zu finden, die im ganzen Gültigkeitsbereich der Koordinaten eindeutig und stetig sind, mit Einschluß der Grenz- oder Randpunkte. Die solchergestalt auftretende Randbedingung der Stetigkeit liefert nun überraschenderweise einen vollen Ersatz für unsere Quantenbedingung (1). Die in (1) auftretende Quantenzahl n stellt sich von selbst bei der Lösung des betreffenden „Randwertproblems“ ein. Unsere Quantenbedingung (1) wird auf diese Weise als besonderes Axiom entbehrlich. Überdies wird sie, wie wir sehen werden, gleichzeitig in vielen Fällen berichtigt.

Die Sache liegt hier ähnlich wie bei den Randwert-Problemen der gewöhnlichen Mechanik, z. B. bei der schwingenden Saite. Auch hier wird durch die Randbedingung (Befestigung der Saite an ihren Enden) eine ganze Zahl n eingeführt, welche die verschiedenen Schwingungsformen von Grundton und Obertönen unterscheidet und gleich der Anzahl der Oscillationen oder der um 1 vermehrten Anzahl der Knoten ist.

Um auch die Frequenz-Bedingung (2) (in gewissem Sinne) wellenmechanisch entbehrlich zu machen, müssen wir unsere Wellengleichung weiter ausbauen (§ 5) und in bezug auf ihre Abhängigkeit von der Zeit ergänzen.

Zum Schluß betrachten wir als denkbar einfachstes Anwendungs-Beispiel der Wellengleichung: einen Massenpunkt im kräftefreien Falle ($V = 0$). Nach (11) haben wir dann die Differentialgleichung:

$$(13) \quad \Delta \psi + k^2 \psi = 0, \quad k^2 = \frac{8\pi^2}{h^2} mE.$$

Wir integrieren sie wie im optischen Problem der ebenen Welle. Indem wir die positive x -Richtung auszeichnen, schreiben wir

$$(14) \quad \psi = A e^{ikx}.$$

Der Bereich der x -Koordinate erstreckt sich von $x = -\infty$ bis $x = +\infty$. Unsere Lösung ist einschließlich dieser Grenzpunkte eindeutig und stetig, genügt also unserer allgemeinen Randbedingung, und zwar für jeden positiven Wert von E . Während in anderen Fällen die Randbedingung nur durch spezielle Wahl von E erfüllt werden kann, bleibt E hier unbestimmt. Wir deuten E als kinetische Energie unseres Massenpunktes, setzen also $E = mv^2/2$. Dadurch ergibt sich aus (13)

$$(15) \quad k = \frac{2\pi mv}{h}.$$

Die räumliche Periode unserer ψ -Funktion, d. h. die Wellenlänge λ wird also

$$(16) \quad \lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{mv}.$$

Auf diese Weise wird der translatorischen Bewegung eines Massenpunktes eine Wellenlänge λ zugeordnet. Wir nennen (14) eine de Broglie-Welle und (16) die de Brogliesche Wellenlänge. In der Tat hat Louis de Broglie in seiner These (Paris 1924) noch vor den Schrödingerschen Arbeiten diese Zuordnung vor-

genommen. Die Gedankengänge, die ihn dazu geführt haben, werden wir in § 5 andeuten. Dort werden wir auch sehen, welche Rolle im Wellenbild der ψ -Funktion die Geschwindigkeit v des Massenteilchens spielt (Gruppen-Geschwindigkeit im Gegensatz zur Phasengeschwindigkeit). Hier soll nur betont werden, daß die Auffassung der Korpuskeln (Elektronen und Atome) als Wellen bereits experimentelle Früchte getragen hat (Näheres in Kap. II, § 5 und 6). Wir sprechen bereits von einer „Beugung der Elektronen am Kristallgitter“ und vergleichen die experimentell erhaltenen Beugungsrichtungen mit denjenigen bei den Röntgenstrahlen. Die Doppelnatur des Lichtes als Lichtwelle und Lichtquant überträgt sich also auf die Elektronen und weiterhin auf die Atome: neben ihrer korpuskularen Natur kommt mehr und mehr, theoretisch und experimentell, ihre Wellennatur zur Geltung.

§ 2.

Erläuterung der mathematischen Methode:

Kugelfunktionen, Besselsche Funktionen.

Im folgenden werden uns fortgesetzt lineare Differentialgleichungen begegnen, die so zu integrieren sind, daß die Lösungen in einem vorgegebenen Bereich eindeutig und einschließlich der Randpunkte stetig sind. Das ist in der Regel nur möglich, wenn in der Differentialgleichung ein verfügbarer Parameter vorkommt, dem man passende Werte erteilt. Diese Werte heißen Eigenwerte, die zugehörigen Lösungen Eigenfunktionen. Die ganze Theorie ist ursprünglich für die schwingende Saite mit örtlich variabler Massenverteilung oder, was auf dasselbe hinauskommt, für die Wärmeleitung in einem Stabe mit örtlich variabler Leitfähigkeit (Sturm-Liouvillesche Probleme) entwickelt¹⁾. Wir geben hier natürlich nur so viel von dieser Theorie, als wir unbedingt nötig haben werden, und erläutern das Verfahren sogleich an speziellen Beispielen.

A. Kugelfunktionen.

Ausgehend von der Schwingungsgleichung in drei Dimensionen:

$$\Delta u + k^2 u = 0.$$

¹⁾ Vgl. hierüber und über alle mathematischen Randwertprobleme das vorzügliche Werk von Courant-Hilbert, Methoden der mathem. Physik. Springer, 1924.

wie sie etwa in der Akustik auftritt, führe man bei einem Randwertproblem mit Kugel-Symmetrie Polarkoordinaten r, ϑ, φ ein. Man erhält bekanntlich:

$$(1) \quad \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} + k^2 u = 0.$$

Wir wünschen diese Gleichung durch Separation zu integrieren (vgl. die entsprechende Methode bei der Hamiltonschen Differentialgleichung der gewöhnlichen Mechanik, S. 783), d. h. wir setzen

$$u = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi).$$

Während R erst durch eine Randbedingung vollständig bestimmt wird, die für eine eventuelle äußere Begrenzungskugel vorzuschreiben wäre, sind Θ und Φ bereits durch die Forderung der Eindeutigkeit und Stetigkeit in den Koordinaten-Bereichen

$$0 \leq \vartheta \leq \pi, \quad -\pi \leq \varphi \leq +\pi$$

definiert, bis auf je eine verfügbar bleibende ganze Zahl, wie wir sogleich sehen werden.

Wir betrachten zunächst $\Phi(\varphi)$. φ können wir als zyklische Koordinate bezeichnen (vgl. S. 786), da sie in der Differentialgleichung (1) nicht explizite vorkommt. Dem entspricht es, daß wir $\Phi(\varphi) = e^{\pm i m \varphi}$ setzen. Die Forderung der Eindeutigkeit führt auf ganzzahliges m .

Wir tragen Φ in die Differentialgleichung ein, dividieren durch $R \Theta \Phi$ und multiplizieren mit r^2 . Es entsteht:

$$(1a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{r^2}{R} \left(\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + k^2 R \right) \\ \\ \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. = -\frac{1}{\Theta} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left\{ \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right\} - \frac{m^2 \Theta}{\sin^2 \vartheta} \right). \end{array} \right.$$

Der gemeinsame Wert der linken und rechten Seite muß gleich einer Konstanten, sagen wir λ , sein. Daher die Differentialgleichung für Θ :

$$(1b) \quad \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left\{ \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right\} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta = 0.$$

Die „Separations-Konstante“ λ ist zugleich der „Eigenwert-Parameter“ dieser Differentialgleichung. Wir führen $x = \cos \vartheta$ als unabhängige Variable ein, schreiben $\Theta(\vartheta) = y(x)$ und berücksichtigen

$$\sin \vartheta d\vartheta = -dx, \quad \sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} = -(1-x^2)y'.$$

Dann ergibt sich aus (1 b):

$$(2) \quad (1 - x^2)y'' - 2x y' + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - x^2}\right)y = 0.$$

Dies ist die Differentialgleichung der allgemeinen (sogenannten zugeordneten) Kugelfunktionen. Das Produkt $y(\cos \vartheta) \Phi(\varphi)$ ist eine „Kugelflächenfunktion“, und zwar eine sogenannte tesserale¹⁾.

Singuläre Stellen einer linearen Differentialgleichung nennt man solche Werte der unabhängigen Variablen x , für welche einer der Koeffizienten unendlich wird. Dabei ist vorausgesetzt, daß der Koeffizient der höchsten Ableitung von y durch Division zu 1 normiert ist. Alle anderen Stellen heißen regulär. Eine singuläre Stelle heißt außerwesentlich singulär, wenn in ihr eine Potenzentwicklung möglich ist, die nur eine endliche Zahl von Gliedern mit negativen Exponenten enthält. Andernfalls liegt eine wesentlich singuläre Stelle vor. Die regulären und außerwesentlich singulären Stellen faßt man auch als Stellen der Bestimmtheit zusammen. Um den Exponenten a des Anfangsgliedes der Potenzentwicklung für eine Stelle $z = x - x_0 = 0$ zu bestimmen, macht man den Ansatz

$$(3) \quad y = z^a (a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \dots)$$

und bestimmt a als Wurzel einer quadratischen Gleichung (wir beschränken uns auf Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die wir als normiert im obigen Sinne voraussetzen), der sogenannten charakteristischen Gleichung. Man erhält sie, wenn man den Ansatz (3) in die linke Seite der Differentialgleichung einträgt und den Faktor der niedrigsten Potenz z^{a-2} gleich Null setzt. Nullsetzen der Faktoren der folgenden höheren Potenzen liefert eine Rekursionsformel für die a_k . Die Rekursionsformel gewinnt man bequemer durch einen Wechsel der abhängigen Variablen, indem man ansetzt

$$(4) \quad y = z^a v, \quad v = \sum a_v z^v$$

und die a_k aus der Differentialgleichung für v berechnet.

Das allgemeine Kriterium für eine außerwesentliche Singularität lautet, wie das soeben geschilderte Verfahren unmittelbar zeigt: die Koeffizienten von y'' , y' , y in der ursprünglichen Differentialgleichung dürfen für die fragliche Stelle $z = 0$ relativ zueinander nicht stärker unendlich werden als bzw.

$$(5) \quad 1, \quad \frac{1}{z}, \quad \frac{1}{z^2}.$$

Unterscheiden sich die beiden Wurzeln α_1, α_2 der charakteristischen Gleichung um eine ganze Zahl, so treten in einer der beiden

¹⁾ Die Bezeichnungen zonale, tesserale und (als Spezialfall bei maximalem m) sektorielle Kugelflächenfunktion rühren von Maxwell her; vgl. das sehr lesenswerte Kap. 9 des Treatise.

Partikular-Lösungen Besonderheiten (logarithmische Glieder) auf; wir gehen darauf nicht ein, weil wir uns nur für die stetigen Lösungen unserer Differentialgleichungen interessieren.

Im Falle der Differentialgleichung (2) sind die Stellen $x = \pm 1$ und $x = \infty$ singular, und zwar, wie wir zeigen werden, außerwesentlich singular. Setzen wir z. B., um die Stelle $x = 1$ zu untersuchen, $z = x - 1$, so geht (2) über in

$$y'' + \frac{2}{z} \frac{z+1}{z+2} y' - \left(\frac{\lambda}{z(z+2)} + \frac{m^2}{z^2(z+2)^2} \right) y = 0.$$

Das Kriterium (5) zeigt also in der Tat, daß $z = 0$ eine außerwesentlich singular Stelle ist. Ferner folgt, wenn wir den Ansatz (3) benutzen und den Faktor von $z^{\alpha-2}$ bilden:

$$\left(\alpha(\alpha-1) + \alpha - \frac{m^2}{4} \right) a_0;$$

da man a_0 als von Null verschieden voraussetzen darf, wird die charakteristische Gleichung:

$$(6) \quad \alpha^2 - \frac{m^2}{4} = 0, \quad \alpha = \pm \frac{m}{2}.$$

Dieselben Exponenten ergeben sich für die Stelle $x = -1$ aus der Substitution $z = x + 1$.

Um die Stelle $x = \infty$ zu untersuchen, macht man die aus der Funktionentheorie bekannte Substitution $x = 1/t$ und erhält im Falle von (2) (die Punkte bedeuten Differentiationen nach t):

$$\ddot{y} + \frac{2t}{t^2-1} \dot{y} + \frac{1}{t^2(t^2-1)} \left(\lambda - \frac{m^2 t^2}{t^2-1} \right) y = 0.$$

Anwendung des Kriteriums (5) zeigt wie oben, daß auch $t = 0$ außerwesentlich singular ist. Die charakteristische Gleichung wird $\alpha(\alpha-1) - \lambda = 0$.

Wegen der verlangten Stetigkeit von y im Bereich $-1 \leq x \leq +1$ suchen wir nun denjenigen Funktionszweig, der an den beiden Grenzen $x = \pm 1$ den Exponenten $+\frac{m}{2}$ hat (m als positiv vorausgesetzt). Nach Anweisung der Gl. (4) setzen wir also

$$(7) \quad y = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} v,$$

indem wir gleichzeitig die beiden charakteristischen Potenzen z^α der im Endlichen gelegenen Singularitäten $\left(\alpha = +\frac{m}{2}, \quad z = x \mp 1 \right)$

von y abspalten. Für v ergibt sich leicht durch Umrechnung von (2) die Differentialgleichung:

$$(8) \quad (1 - x^2)v'' - 2(m + 1)xv' + (\lambda - m - m^2)v = 0.$$

Sie läßt sich integrieren durch den Ansatz:

$$(9) \quad v = \sum a_\nu x^\nu;$$

für die a_ν ergibt sich durch Eintragen in die Differentialgleichung und Nullsetzen des Faktors von x^ν die folgende Rekursionsformel:

$$(10) \quad (v + 2)(v + 1)a_{v+2} = \{v(v - 1) + 2(m + 1)v - \lambda + m + m^2\} a_\nu.$$

Sorgen wir durch Wahl von λ dafür, daß der Faktor von a_ν , sagen wir für $\nu = k$, verschwindet, so verschwinden nach der Rekursionsformel alle Koeffizienten a_{k+2} , a_{k+4} . . . und unsere Reihe (9) bricht mit dem Gliede $\nu = k$ ab; sie enthält, ebenfalls nach der Rekursionsformel, nur gerade oder nur ungerade Potenzen von x , je nachdem wir sie mit a_0 oder mit $a_1 x$ beginnen lassen. Diese Wahl von λ bedeutet die Bestimmung des Eigenwertes der Kugelfunktionen. Mit $\nu = k$ wird

$$\begin{aligned} \lambda &= k(k - 1) + 2(m + 1)k + m(m + 1) \\ &= (k + m)(k + m + 1). \end{aligned}$$

Da auf diese Weise v vom Grade k wird, ergibt sich als Grad der zugehörigen Eigenfunktion y , vgl. (7), $k + m$, wofür wir n setzen wollen; in diesem n geschrieben, lautet der Eigenwert einfach:

$$(11) \quad \lambda = n(n + 1).$$

Die vorstehende Bestimmung von Eigenwert und Eigenfunktion ist in allen Fällen anwendbar, wo die Differentialgleichung auf eine zweigliedrige Rekursionsformel führt. Wir werden sehen, daß dies in allen Quantenproblemen der Fall ist, die sich exakt (ohne Näherungs- bzw. Störungs-Rechnung) lösen lassen. Die Zweigliedrigkeit der Rekursionsformel kann man direkt aus der Differentialgleichung ablesen: Setzen wir für v eine Potenz x^ν ein, so dürfen nach Ausmultiplizieren mit den Koeffizienten der Differentialgleichung nur zwei Potenzen (in unserem Falle sind es x^ν und $x^{\nu-2}$) auftreten. Es läßt sich auch allgemein entscheiden, ob eine vorgelegte Differentialgleichung in eine solche mit zweigliedriger Rekursionsformel transformiert werden kann¹⁾.

Unser Verfahren, das auf dem erzwungenen Abbrechen einer Potenzreihe beruht, nennen wir allgemein Polynom-Methode.

¹⁾ A. R. Forsyth, Lehrbuch der Differentialgleichungen, 2. Aufl., S. 589ff. Braunschweig 1912.

Es ist klar, daß es hinreichenden Charakter hat. Denn unser Polynom ist [auch nach Multiplikation mit den abgespaltenen Faktoren, vgl. (7)] sicher stetig in dem betrachteten Bereich (hier $x = -1$ bis $x = +1$), stellt also eine Eigenfunktion dar. Daß unser Verfahren auch notwendigen Charakter hat, d. h. daß es außer den gefundenen keine anderen Eigenfunktionen der Differentialgleichung gibt, läßt sich, wenigstens im Falle der Kugelfunktionen, unschwer zeigen¹⁾, darf aber hier übergangen werden.

Die übliche Bezeichnung für unser y aus Gl. (7) ist $P_n^m(x)$. Da k als Grad des Polynoms (9) eine positive ganze Zahl ist und da in den Eigenfunktionen auch m als positiv und ganzzahlig zu wählen ist (letzteres wegen der verlangten Eindeutigkeit von $e^{\pm im\varphi}$), so wird auch $n = k + m$ eine ganze Zahl größer oder gleich m . Hält man also n fest, so gibt es $n + 1$ Eigenfunktionen P_n^m ; die erste derselben, für $m = 0$, ist die Kugelfunktion n ten Grades im engeren Sinne und wird schlechtweg P_n geschrieben (zonale Kugelfunktion oder Legendresches Polynom). Die anderen n sind die ihr „zugeordneten“ Funktionen desselben Grades n . Die letzte, für $m = n$ (sektorielle Kugelfunktion), wird nach (7) proportional zu

$$(1 - x^2)^{\frac{m}{2}} = (\sin \vartheta)^m.$$

Differentiiert man Gl. (8) nach x , so entsteht für v' eine Differentialgleichung, die sich von derjenigen für v nur dadurch unterscheidet, das $m + 1$ an die Stelle von m getreten ist. Daraus schließt man, daß in der Reihe der Funktionen $P_n, P_n^1, \dots, P_n^m, P_n^{m+1}$ das zu jeder folgenden gehörende Polynom v aus dem vorhergehenden durch Differentiation gewonnen werden kann. Somit ergibt sich eine Darstellung der zugeordneten Kugelfunktionen durch die Legendreschen Polynome:

$$(12) \quad P_n^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_n(x).$$

In dieser Gleichsetzung ist bereits die übliche Normierung der zugeordneten P_n^m enthalten. Die P_n selbst werden seit Legendre normiert durch die Festsetzung:

$$(12a) \quad P_n(1) = 1.$$

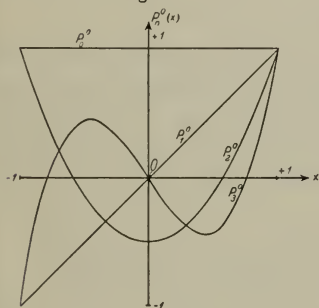
¹⁾ Am einfachsten funktionentheoretisch, vgl. K. Bechert, Ann. d. Phys. 83, 906 (1927).

Jedoch werden wir später eine andere Normierung kennenlernen, die auf den für alle Eigenfunktionen gültigen Orthogonalitäts-Beziehungen beruht.

Es sei noch bemerkt, daß die Anzahl der Kugelflächen-Funktionen (Eigenfunktionen des zweidimensionalen Problems in ϑ und φ) nicht gleich $n + 1$ ist, sondern wegen des doppelten Vorzeichens in (12b) gleich $2n + 1$; die Gesamtheit derselben wird nämlich dargestellt in der Form:

$$(12b) \quad u_{nm} = P_n^m(\cos \vartheta) e^{\pm i m \varphi}.$$

Fig. 1.



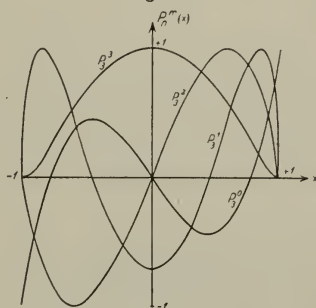
Die (gewöhnlichen) Kugelfunktionen P_n^0

$= P_n^0$ sind maßstabgerecht eingetragen:

$$P_0^0 = 1; P_1^0 = x; P_2^0 = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2};$$

$$P_3^0 = \frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x.$$

Fig. 2.



Die zugeordneten Kugelfunktionen

$$P_n^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m P_n^0(x)}{dx^m}$$

sind durch geeignete Faktoren dividiert, so daß das Maximum jedes P_n^m gleich 1 wurde. Die Figur zeigt:

$$P_3^0 \cdot 1, P_3^1 \cdot \frac{\sqrt{15}}{8}, P_3^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{10}, P_3^3 \cdot \frac{1}{15}.$$

B. Besselsche Funktionen.

Wir gehen zu Gl. (1) zurück und betrachten nunmehr den radialen Bestandteil R der dort eingeführten Lösung. Die Differentialgleichung desselben lautet nach (1a):

$$(13) \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(k^2 - \frac{\lambda}{r^2}\right) R = 0$$

oder, wenn wir für λ den Eigenwert (11) eintragen und $kr = \varrho$ setzen (Striche bedeuten weiterhin Ableitungen nach ϱ):

$$(13a) \quad R'' + \frac{2}{\varrho} R' + \left(1 - \frac{n(n+1)}{\varrho^2}\right) R = 0.$$

Nach der Bedeutung von r sind die Grenzpunkte des Bereiches in ϱ die Werte $\varrho = 0$ und $\varrho = \infty$. Das Kriterium (5) lehrt un-

mittelbar, daß $\varrho = 0$ ein außerwesentlich singulärer Punkt ist. Setzt man $R = \varrho^\alpha (a_0 + a_1 \varrho + a_2 \varrho^2 + \dots)$ und bestimmt den Faktor von $\varrho^{\alpha-2}$ auf der linken Seite von (13 a), so liefert dieser, gleich Null gesetzt, die charakteristische Gleichung:

$$a(a-1) + 2a - n(n+1) = 0,$$

also

$$a = n \quad \text{oder} \quad a = -n - 1.$$

Für unsere Zwecke kommt nur die positive Wurzel $a = n$ in Betracht. Die Entwicklung von R für die Nähe des Nullpunktes lautet also:

$$(14) \quad R = \varrho^n (a_0 + a_1 \varrho + \dots).$$

Der Punkt $\varrho = \infty$ dagegen ist wesentlich singulär. Wir untersuchen das asymptotische Verhalten in diesem Punkte nach einer Methode, die zwar mathematisch etwas kühn ist, die uns aber auch in späteren Fällen stets direkt und sicher zum Ziele führen wird. Für große Werte von ϱ geht (13a) über in:

$$(13b) \quad R'' + R = 0,$$

und wird integriert durch die beiden Partikular-Lösungen

$$(14a) \quad R = A e^{+i\varrho} \quad \text{bzw.} \quad R = B e^{-i\varrho}.$$

Wir können sogleich eine zweite Näherung finden, indem wir z. B. den Koeffizienten A als „langsam veränderliche Größe“ voraussetzen. Damit ist (wie S. 5) gemeint, daß wir zwar A' als von Null verschieden ansehen, aber A'' und A'/ϱ sowie A/ϱ^2 vernachlässigen. Durch Einsetzen in (13a) ergibt sich daraufhin, bei Unterdrückung des gemeinsamen Faktors $e^{i\varrho}$:

$$(13c) \quad 2iA' + \frac{2i}{\varrho}A = 0, \quad A = \frac{\text{Const.}}{\varrho}.$$

Dasselbe gilt für B . Beide Partikular-Lösungen sind also für $\varrho = \infty$ nicht nur endlich, sondern verschwinden sogar. Daraus folgt, daß die Lösung (14), die für $\varrho = \infty$ in eine Kombination der Partikular-Lösungen (14a) übergehen muß, die zu fordernde Stetigkeitsbedingung nicht nur für $\varrho = 0$, sondern auch für $\varrho = \infty$ erfüllt; das Unendliche bringt keine neue Bedingung für die Eigenfunktion R mit sich. Der in der Differentialgleichung (13) noch vorkommende Parameter k bleibt also unbestimmt bei unbegrenztem Gebiet; wäre dagegen das Gebiet durch eine Kugel $r = a$ begrenzt, für welche R etwa verschwinden soll, so würde sich eine transzendente Gleichung für k ergeben und ein „diskontinuierliches Spektrum“

der k -Werte. Beim unbegrenzten Gebiet können wir von einem „kontinuierlichen Spektrum“ sprechen.

Wir zeigen sodann, daß unsere Eigenfunktion (14) im wesentlichen eine Besselsche Funktion ist, daß nämlich gilt:

$$(15) \quad R = \frac{C}{\sqrt{\varrho}} J_{n+1/2}(\varrho).$$

In der Tat, setzt man dies in (13a) ein, so erhält man nach leichter Umrechnung für J die Differentialgleichung:

$$J'' + \frac{1}{\varrho} J' + \left(1 - \frac{(n + \frac{1}{2})^2}{\varrho^2}\right) J = 0.$$

Dies ist die bekannte Differentialgleichung der Besselschen Funktion vom Index $n + \frac{1}{2}$. Daß es sich in (15) nur um die im Endlichen endliche Lösung J derselben, nicht etwa um die sogenannten Hankelschen Lösungen H handeln kann, folgt aus unserer Stetigkeitsforderung für $\varrho = 0$.

Während wir im folgenden dauernd mit Kugelfunktionen zu tun haben werden, werden wir die Besselschen Funktionen nicht direkt nötig haben. Wohl aber wird uns die Methode zur Gewinnung asymptotischer Darstellungen, die wir an diesem Beispiel entwickelten, vielfach nützlich sein.

§ 3.

Oscillator und Rotator, ihre Eigenwerte nach der Wellenmechanik.

In diesem § berichtigen wir zunächst Kap. 2, § 3, indem wir die frühere Quantenbedingung ersetzen durch die Stetigkeits-Forderung der betreffenden Eigenfunktionen.

A. Der lineare harmonische Oscillator.

Er besitzt bei der Ausschwingung x die potentielle Energie

$$(1) \quad V = \frac{k}{2} x^2 = \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2.$$

$\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ist die Kreisfrequenz seiner Eigenschwingung (im klassisch-mechanischen Sinne). Diese berechnet sich aus der Konstanten k im Ausdruck der rücktreibenden Federwirkung ($-kx$) und der Masse m des Oscillators: $\omega_0^2 = k/m$. Nach Gl. (11) in § 1

wird die Wellengleichung des Oscillators mit dem genannten Werte von V :

$$(2) \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + (\lambda - \alpha^2 x^2) \psi = 0;$$

λ und α sind Abkürzungen für die folgenden Größen:

$$(2a) \quad \lambda = \frac{8 \pi^2}{h^2} m E, \quad \alpha = \frac{2 \pi m \omega_0}{h}.$$

Der Bereich der Koordinate x erstreckt sich von $x = -\infty$ bis $x = +\infty$; diese Grenzpunkte des Bereichs sind wesentlich singular. Wir erkennen dies, wenn wir das asymptotische Verhalten von ψ für große x aufsuchen. Dann ist λ gegen $\alpha^2 x^2$ zu streichen und (2) geht über in $\psi'' = \alpha^2 x^2 \psi$. Diese Gleichung wird (vgl. den vorigen §, Gl. 13 b) asymptotisch integriert durch:

$$(3) \quad \psi = e^{\pm \frac{\alpha}{2} x^2}.$$

Daraus folgt nämlich:

$$\psi' = \pm \alpha x \psi, \quad \psi'' = \alpha^2 x^2 \psi$$

(letzteres unter Vernachlässigung eines Gliedes, welches in x von niedrigerer Ordnung ist). Von den beiden Vorzeichen in (3) können wir nur das untere brauchen, da ψ für $x = \pm \infty$ endlich bleiben soll. Wir setzen daher, ähnlich wie in Gl. (7) des vorigen §:

$$(4) \quad \psi = e^{-\frac{\alpha}{2} x^2} v$$

und bestimmen v (ohne Vernachlässigung) aus der Differentialgleichung (2). Aus (4) berechnet man mit der Abkürzung $F = e^{-\frac{\alpha}{2} x^2}$:

$$\psi' = F(v' - \alpha x v),$$

$$\psi'' = F(v'' - 2\alpha x v' - \alpha v + \alpha^2 x^2 v);$$

also wird nach (2) — das Glied mit x^2 hebt sich vermöge unserer Wahl des Faktors F fort —

$$(5) \quad v'' - 2\alpha x v' + (\lambda - \alpha) v = 0.$$

Wir dividieren durch α und benutzen als unabhängige Veränderliche die dimensionslose Größe:

$$(5a) \quad \xi = \sqrt{\alpha} x;$$

Differentiationen nach ξ mögen durch Punkte angedeutet werden.

Aus (5) wird dann:

$$(6) \quad \ddot{v} - 2\xi \dot{v} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1\right)v = 0.$$

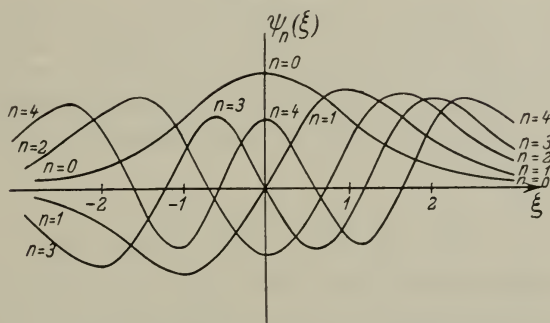
Diese Gleichung integrieren wir durch die Potenzreihe

$$(6a) \quad v = \sum a_v \xi^v$$

und erhalten aus (6) durch Nullsetzen des Gliedes mit ξ^v die zweigliedrige Rekursionsformel:

$$(v + 2)(v + 1) a_{v+2} + \left(\frac{\lambda}{\alpha} - 1 - 2v \right) a_v = 0.$$

Fig. 3.



Die ersten fünf Eigenfunktionen des Oscillators

$$\psi_n = \frac{1}{2^{n/2} \sqrt{n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

$$H_0 = 1, H_1 = 2\xi, H_2 = 4\xi^2 - 2, H_3 = 8\xi^3 - 12\xi, H_4 = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12.$$

Wegen der hier gewählten Normierung der ψ vgl. § 6 A.

Wir wollen die Potenzreihe mit dem Gliede $v = n$ zum Abbrechen bringen. Dazu haben wir nur nötig, den Faktor von a_n in der Rekursionsformel gleich Null zu setzen, worauf alle folgenden Koeffizienten $a_{n+2}, a_{n+4} \dots$ verschwinden¹⁾. Also

$$(7) \quad \frac{\lambda}{\alpha} = 2n + 1$$

oder wegen (2a)

$$(7a) \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \frac{\omega_0}{2\pi}.$$

Nach der früheren Behandlung mittels der Quanten-Bedingung $\int p dq = n\hbar$ findet man bekanntlich für das n te Energie-Niveau $n\hbar\nu_0 = n\hbar\omega_0/2\pi$. Der charakteristische Unterschied besteht also in dem Auftreten halber statt ganzer Zahlen.

¹⁾ Die Gestalt der Rekursionsformel zeigt unmittelbar, daß allgemein nur entweder die geraden oder die ungeraden Koeffizienten von Null verschieden sein können.

Wegen der experimentellen Bestätigung dieses Resultates vgl. die Angaben unter D, insbesondere Anm. 1 u. 2 von S. 29.

Die Polynome (6a), zu denen wir so gelangen, heißen (bei geeigneter Normierung, auf die wir in § 6 eingehen) Hermitesche Polynome. Man schreibt $v = H_n$ und hat für die n te Eigenfunktion des Oscillators nach (4)

$$(8) \quad \psi_n = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi).$$

Die ψ_n sind gerade oder ungerade in ξ , je nachdem n gerade oder ungerade ist. ψ_0 ist identisch mit der Fehlerkurve, da $H_0 = \text{Const}$ ist. Eine graphische Wiedergabe¹⁾ der ersten fünf Eigenfunktionen zeigt Fig. 3. Daß die ψ_n wirklich der Stetigkeitsforderung im Gebiete $-\infty \leq \xi \leq +\infty$ genügen, wird durch ihre Polynom-Darstellung (8) gesichert.

B. Der Rotator im Raum.

Wir denken, wie in Kap. 2, S. 100, an einen Massenpunkt m , der um ein festes Zentrum in dem gegebenen Abstände a umläuft, wollen aber nicht, wie dort, den ebenen Umlauf auf einem Kreise, sondern sogleich den Umlauf auf einer Kugel, also den Fall von zwei Freiheitsgraden betrachten. Auf den Rotator in der Ebene kommen wir sogleich zurück. Die potentielle Energie ist bei unveränderlichem a konstant und kann gleich Null gesetzt werden. Der Ausdruck $\Delta\psi$, welcher in der Wellengleichung die kinetische Energie vertritt, ist in räumlichen Polarkoordinaten r, ϑ, φ nach Gl. (1) in § 2, wenn man $\partial/\partial r = 0$ und $r = a$ macht:

$$\Delta\psi = \frac{1}{a^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{a^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}.$$

Daher die Wellengleichung mit $V = 0$ und $J = ma^2$ (Trägheitsmoment des Massenpunktes m um das feste Zentrum):

$$(9) \quad \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 J E}{h^2} \psi = 0.$$

Dies ist die Differentialgleichung der Kugelflächenfunktionen, die in § 2 durch den Ansatz $\Theta \Phi$ integriert wurde. Der dort mit λ bezeichnete Eigenwert-Parameter ist hier vertreten durch

$$\lambda = \frac{8\pi^2 J E}{h^2}.$$

¹⁾ Nach E. Schrödinger, Naturwiss. 14, 664 (1926).

Demnach folgt aus Gl. (11) daselbst¹⁾

$$(10) \quad \frac{8 \pi^2 J E}{h^2} = m(m+1), \quad E_m = \frac{h^2}{8 \pi^2 J} m(m+1).$$

Wir vergleichen dies Resultat mit der früheren Behandlung in Kap. 2, S. 100, oder direkter mit Kap. 9, S. 705, Gl. (1). Der Unterschied besteht darin, daß $m(m+1)$ an die Stelle von m^2 getreten ist. Da $m(m+1) = (m + \frac{1}{2})^2 - \frac{1}{4}$ ist, so besteht auch hier wie beim Oscillator der wesentliche Unterschied darin, daß an Stelle der ganzen Quantenzahlen halbe treten. Bildet man nämlich für den Gebrauch bei den Rotations-Banden die Differenz der Eigenwerte (Energie-Niveaus) beim Übergang $m_2 \rightarrow m_1$, so hebt sich die Konstante $\frac{1}{4}$ fort und man bekommt:

$$m_2(m_2+1) - m_1(m_1+1) = (m_2 + \frac{1}{2})^2 - (m_1 + \frac{1}{2})^2,$$

an Stelle von $m_2^2 - m_1^2$ bei der früheren Behandlung. Gerade diese halbzahlige Numerierung braucht man aber, wie am Anfang von § 1 bemerkt wurde, wenn man dem Tatbestand der Rotationsbanden gerecht werden will²⁾.

Zu dem Eigenwerte (10) gehört als Eigenfunktion, vgl. § 2, Gl. (12 b):

$$\psi_{m,u} = P_m^u(\cos \vartheta) e^{i u \varphi}.$$

Im Gegensatz zu E hängt sie außer von m auch von u ab. Wir haben also nicht eine Eigenfunktion, sondern, wegen $|\mu| \leq m$, $2m+1$ verschiedene. Der Eigenwert (10) ist kein einfacher, sondern ein $(2m+1)$ -facher. Man spricht in diesem Falle von einem entarteten Eigenwert-Problem.

Der Begriff der Entartung wurde ursprünglich von Schwarzschild eingeführt (vgl. Zusatz 7, S. 793). Schwarzschild sprach von Entartung, wenn zwischen den Perioden der Bahn rationale Beziehungen bestanden, wenn sich also die ursprüngliche Zahl der „quantentheoretischen Freiheitsgrade“ reduzieren ließ. Bohr hat vielfach den Standpunkt vertreten, daß die Zulassung überzähliger Freiheitsgrade (überzähliger Koordinaten) zu vermeiden sei und hat

¹⁾ An Stelle von n und m (vgl. § 2) führen wir jetzt als Indizes der Kugelfunktionen m und μ ein, da wir uns n für die Oscillationen des Rotators (vgl. unten D) frei halten wollen.

²⁾ Dies gilt sowohl von den Banden im Sichtbaren wie von den ultraroten Rotations-Spektren. Vgl. für letztere M. Czerny, Zeitschr. f. Phys. 44, 235 (1927); 45, 476 (1927). Die frühere behelfsmäßige Erklärung durch Hinzunahme eines halbzahligen Impulsmomentes der zum Molekül gehörenden Elektronen haben wir schon in Kap. 9, S. 713 (vgl. insbesondere Anm. 2) als unbefriedigend zurückgewiesen.

z. B. bei der Kepler-Ellipse und beim Stark-Effekt (vgl. Kap. 2, § 7 und Kap. 5, § 6) Methoden ausgearbeitet, wie dies geschehen könne. Vom wellenmechanischen Standpunkt aus müssen wir umgekehrt fordern, daß die Anzahl der Freiheitsgrade von vornherein nicht beschritten wird. Wir müssen den Rotator als räumliches Gebilde behandeln, wie wir es vorstehend getan haben und im folgenden noch näher begründen werden; wir müssen das Kepler-Problem nicht als eindimensional („periodische Bahn“ im Sinne Bohrs) oder als zweidimensional, sondern von vornherein als dreidimensional („räumliche Quantelung“) behandeln, wie es in § 7 geschehen wird. Infolgedessen sind in der Wellenmechanik entartete Probleme die Regel; auch tritt ein neuer Grund für Entartung („Austausch-Entartung“) hinzu, der in der älteren Quantentheorie unbekannt war. Der Grad der Entartung läßt sich dabei stets durch eine endliche Zahl messen, nämlich durch die Anzahl der Eigenfunktionen, die zu demselben Eigenwert gehören, derart, daß wir Nicht-Entartung haben, wenn es zu dem betrachteten Eigenwert nur eine Eigenfunktion gibt, einfache Entartung bei zwei Eigenfunktionen usf.

C. Der Rotator in der Ebene, der Oscillator in der Ebene und im Raum.

Wir kommen zum Rotator in der Ebene (Bewegung eines Massenpunktes auf dem Kreise), wenn wir in dem Ausdruck von

$\Delta\psi$ nicht nur, wie unter B, $\frac{\partial}{\partial r} = 0$, $r = a$ machen, sondern auch

$\frac{\partial}{\partial \vartheta} = 0$, $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, also nur die Abhängigkeit von der dritten

Koordinate φ beibehalten. Dann geht Gl. (9) über in

$$(11) \quad \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + \lambda \psi = 0, \quad \lambda = \frac{8 \pi^2 J E}{h^2}.$$

Diese Gleichung wird integriert durch

$$(12) \quad \psi = e^{\pm i m \varphi}, \quad m^2 = \lambda.$$

m muß ganzzahlig sein, damit unsere Lösung (12) eindeutig in φ wird. Aus (11) und (12) folgt also

$$(13) \quad E = \frac{h^2 m^2}{8 \pi^2 J}.$$

Dies stimmt genau mit der früheren Quantelung des Rotators in Kap. 9 [Gl. (1) von S. 705] überein und unterscheidet sich von dem Eigenwert (10) des räumlichen Rotators dadurch, daß m^2 an Stelle von $m(m+1)$ oder, wie wir auch etwas ungenauer sagen können, daß das ganzzahlige m an die Stelle des halbzahligen $m + \frac{1}{2}$ getreten ist.

Es kann aber kein Zweifel sein, daß die räumliche Behandlung des Rotator-Problems exakt, die ebene unzulässig ist, sowohl nach dem theoretischen Sinn der Wellenmechanik, als nach den Beobachtungs-Ergebnissen bei den Bandenspektren. Von hieraus entsteht die Frage, ob etwa auch die Behandlung des Oscillators als linearen Gebildes zu korrigieren sei und ob der Oscillator in der Ebene oder im Raum zu anderen Eigenwerten führt als der lineare Oscillator. Um dies zu prüfen, ersetzen wir Gl. (2) durch

$$(14) \quad \Delta \psi + (\lambda - \alpha^2 \sum x_i^2) \psi = 0,$$

wo λ und α dieselbe Bedeutung haben wie in (2a) und $\Delta \psi$ nunmehr den üblichen Differential-Ausdruck in den rechtwinkligen Koordinaten $x_1 x_2$ bzw. $x_1 x_2 x_3$ bezeichnet. Gl. (14) läßt sich in diesen Koordinaten ohne weiteres „separieren“, gerade so, wie das entsprechende Problem der alten Quantentheorie, vgl. Zusatz 7, S. 783. Schreiben wir $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ bzw. $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, so bekommen wir für jede Koordinate eine totale Differentialgleichung von der Gestalt (2) mit λ_i statt λ und x_i statt x , und für λ_i die Bedingung (7) mit n_i statt n . Für die Summe der λ_i ergibt sich so nach (7)

$$\lambda = \sum \lambda_i = \alpha \sum (2 n_i + 1),$$

wo die n_i ganze Zahlen sind, und für die Gesamt-Energie des Oscillators nach (7a)

$$E = \sum E_i = \sum \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h \frac{\omega_0}{2\pi}.$$

Beim ebenen Oscillator ($i = 1, 2$) ist $\sum (n_i + \frac{1}{2})$ sicher eine ganze, beim räumlichen Oscillator ($i = 1, 2, 3$) eine halbe Zahl. Somit zeigt sich hier, ähnlich wie beim Rotator, das überraschende Ergebnis: Der Oscillator ist, je nach der Zahl der zugrunde gelegten Dimensionen alternierend halb- oder ganzzahlig zu quanteln. Dasselbe Ergebnis wird uns beim Kepler-Problem wieder begegnen.

Für die Eigenfunktionen des ebenen oder räumlichen Oscillators erhält man gleichzeitig im Anschluß an (8):

$$\psi_n = \prod e^{-\frac{\alpha}{2} x_i^2} H_{n_i}(\sqrt{\alpha} x_i), \quad n = \sum n_i.$$

Das Problem ist also entartet: Es gibt zu einem gegebenen n so viel verschiedene Eigenfunktionen, als sich n additiv aus ganzen positiven Zahlen n_i aufbauen läßt. Die Entartung wird aufgehoben, wenn wir zum anisotrop gebundenen Oscillator übergehen, wenn wir

also die Eigenfrequenzen ω_0 und daher auch die a [Gl. (2a)] für die verschiedenen Koordinaten-Richtungen als inkommensurabel annehmen. Die Möglichkeit der Separation und der Gang der Rechnung bleibt aber auch in diesem Falle erhalten.

Statt in rechtwinkligen Koordinaten läßt sich der zwei- oder dreidimensionale Oscillator auch in ebenen oder räumlichen Polarkoordinaten separieren und integrieren; vgl. die ganz analogen Betrachtungen in Zusatz 7, S. 788.

Wir werden fragen, welche Dimensionszahl beim wirklichen Oscillator zugrunde zu legen ist. Sofern es sich um die Oscillationen der zweiatomigen Molekel in der Verbindungslinie der beiden Atome handelt, lautet die Antwort jedenfalls: der lineare Oscillator. Mit ihm werden wir uns unter D weiter beschäftigen, wobei wir aber, entsprechend der analytischen Natur des Problems, nicht rechtwinklige, sondern Polarkoordinaten benutzen werden. Bei mehratomigen Molekeln wird die Bewegung aufgelöst in die Hauptschwingungen des Systems, deren jede wieder einem linearen Oscillator äquivalent ist.

D. Der oscillierende Rotator.

Wir verallgemeinern den Ansatz unter B, indem wir außer den beiden räumlichen Polarkoordinaten ϑ, φ auch die dritte Koordinate r als variabel ansehen. Wir setzen also nicht mehr $r = a$, sondern führen $\varrho = \frac{r}{a}$ als Veränderliche ein und denken uns ein Kraftfeld von der potentiellen Energie $f(\varrho)$ hinzugefügt, in welchem eine Oscillation von ϱ um den Wert $\varrho = 1$ stattfinden kann.

Die Wellengleichung lautet dann:

$$(15) \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - f(\varrho)) \psi = 0.$$

$\Delta \psi$ ist aus Gl. (1) in § 2 zu entnehmen. Das erste Glied dieses Ausdrucks kann man (wie bei der klassischen Behandlung der Kugelwelle) schreiben:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \psi) = \frac{1}{a^2 \varrho} \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} (\varrho \psi).$$

Setzt man nun

$$\varrho \psi = F \cdot P_m^u (\cos \vartheta)$$

und berücksichtigt die Differentialgleichung der Kugelfunktionen [Gl. (1 b) in § 2 mit $\lambda = m(m+1)$]. so ergibt sich aus (15) mit der früheren Abkürzung $J = ma^2$

$$(16) \quad \frac{d^2 F}{d \varrho^2} - \frac{m(m+1)}{\varrho^2} F + \frac{8\pi^2 J}{h^2} (E - f(\varrho)) F = 0.$$

Wir setzen $f(\varrho)$ im Anschluß an Zusatz 15, Gl. (5) von S. 834 an in der Form:

$$(17) \quad f(\varrho) = A - B \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2} + b(\varrho-1)^3 + c(\varrho-1)^4 + \dots \right).$$

Dieser Ansatz genügt von selbst der Bedingung, daß $\varrho = 1$ (also $r = a$) eine Gleichgewichtslage des Massenpunktes im Kraftfelde wird und ist vermöge der darin eingehenden verfügbaren Konstanten $A, B, b, c \dots$ von vollkommener Allgemeinheit; er entspricht einem beliebigen elektrostatischen Kraftfeld, wie es zwischen zwei geladenen Ionen (das eine in $r = 0$ zu denken, das andere um $r = a$ schwingend) auftreten kann. Bilden wir nämlich die in der r -Richtung wirkende Kraft

$$\mathfrak{K} = -\frac{\partial f}{\partial r} = -\frac{1}{a} f'(\varrho) = \frac{B}{a} \left(-\frac{1}{\varrho^2} + \frac{1}{\varrho^3} + 3b(\varrho-1)^2 + 4c(\varrho-1)^3 + \dots \right) = -\frac{B}{a} \left(\frac{\varrho-1}{\varrho^3} + 3b(\varrho-1)^2 + \dots \right),$$

so sind alle Potenzen des Abstandes $\varrho - 1$ von der Gleichgewichtslage vertreten. Setzen wir hierin $b = c = \dots = 0$, so haben wir einen nahezu (nicht vollkommen) harmonischen Oscillator, bei dem die rücktreibende Kraft $-\mathfrak{K}$ proportional mit $r - a$ wird (sofern man den Nenner ϱ^3 näherungsweise gleich 1 setzt). Der Koeffizient von $r - a$ ist dabei $\frac{B}{a^2}$; mit der Masse dividiert, gibt er das Quadrat der Kreisfrequenz für die kleinen Schwingungen des Oscillators. Nennen wir diese wie früher ω_0 , so haben wir

$$(17a) \quad \omega_0^2 = \frac{B}{J} \quad \text{oder} \quad B = J \omega_0^2.$$

Der Ansatz (17) rührt von A. Kratzer her; er war entscheidend für die ältere Entwicklung der Theorie der Bandenspektren und bietet die gleichen Vorteile für die gegenwärtige wellentheoretische Behandlung des Problems¹⁾. Er gestattet uns nämlich, wie wir

¹⁾ Diese ist zuerst durchgeführt von E. Fues, Ann. d. Phys. 80, 367 (1920); 81, 281 (1926).

sogleich zeigen werden, den rotierenden Oscillator nach der einfachen Polynom-Methode zu behandeln. Von den Korrektionsgliedern mit den Koeffizienten b, c, \dots sehen wir dabei ab; wollten wir sie berücksichtigen, so müßten wir unsere Polynom-Methode durch eine Störungsrechnung ergänzen.

Unsere Differentialgleichung (16) lautet wegen (17) und (17 a):

$$(18) \quad \frac{d^2 F}{d \varrho^2} + \left\{ \lambda + \alpha^2 \left(\frac{2}{\varrho} - \frac{1}{\varrho^2} \right) - \frac{m(m+1)}{\varrho^2} \right\} F = 0,$$

mit den Abkürzungen

$$(18a) \quad \lambda = \frac{8\pi^2}{h^2} J(E - A), \quad \alpha = \frac{2\pi}{h} J \omega_0.$$

Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden: $\lambda > 0$ und $\lambda < 0$. Zunächst betrachten wir den zweiten Fall und setzen

$$(18b) \quad -\lambda = \beta^2 = \frac{8\pi^2}{h^2} J(A - E).$$

Hier ist β ebenso wie α und λ eine reine Zahl.

Das asymptotische Verhalten von F für $\varrho \rightarrow \infty$ folgt dann aus der Gleichung

$$F'' = \beta^2 F \quad \text{zu} \quad F = e^{\pm \beta \varrho}.$$

Da wir fordern müssen, daß F für $\varrho \rightarrow \infty$ nicht unendlich wird, wählen wir das untere Vorzeichen im Exponenten von e und setzen

$$(18c) \quad F = e^{-\beta \varrho} v,$$

also

$$F' = e^{-\beta \varrho} (v' - \beta v), \quad F'' = e^{-\beta \varrho} (v'' - 2\beta v' + \beta^2 v).$$

Damit ergibt sich aus (18) als Differentialgleichung für die neue Unbekannte v :

$$(19) \quad v'' - 2\beta v' + \left[\alpha^2 \left(\frac{2}{\varrho} - \frac{1}{\varrho^2} \right) - \frac{m(m+1)}{\varrho^2} \right] v = 0.$$

Wir integrieren sie durch den Ansatz

$$(19a) \quad v = \varrho^\gamma \sum a_k \varrho^k.$$

Durch Eintragen in (19) folgt zunächst die charakteristische Gleichung für den Exponenten γ (Nullsetzen des Faktors von $a_0 \varrho^{\gamma-2}$):

$$(19b) \quad \gamma(\gamma - 1) = m(m + 1) + \alpha^2,$$

$$(19c) \quad \gamma = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\left(m + \frac{1}{2}\right)^2 + \alpha^2}.$$

Hier ist das obere Vorzeichen zu wählen, damit γ positiv und v für $\varrho = 0$ endlich ist.

Die Rekursionsformel für die Koeffizienten a_k lautet (Nullsetzen des Faktors von $q^{\gamma+k-1}$):

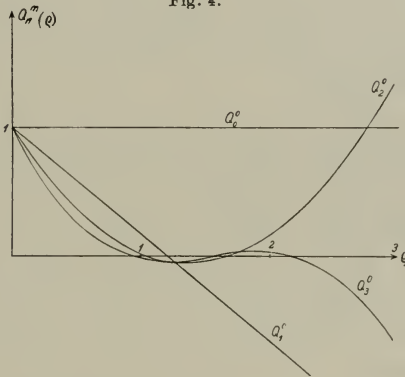
$$(19d) \quad \begin{cases} 0 = [(\gamma + k + 1)(\gamma + k) - \alpha^2 - m(m + 1)] a_{k+1} \\ \quad + [-2\beta(\gamma + k) + 2\alpha^2] a_k. \end{cases}$$

Sie ist zweigliedrig. Infolgedessen verschwinden alle a_k für $k > n$, wenn wir den Faktor von a_k für $k = n$ zu Null machen; v wird alsdann gleich dem Produkt von q^γ in ein Polynom n ten Grades Q_n . Wir setzen also

$$(20) \quad \beta = \frac{\alpha^2}{\gamma + n} = \frac{\alpha^2}{\sqrt{(m + \frac{1}{2})^2 + \alpha^2 + n + \frac{1}{2}}},$$

letzteres mit Rücksicht auf (19c).

Fig. 4.



Die ersten vier Polynome Q_n^m des oscillierenden Rotators:

$$Q_0^0 = a_0; \quad Q_1^0 = a_0 \left(1 - \frac{\alpha^2 \cdot q}{\gamma(\gamma + 1)} \right); \quad Q_2^0 = a_0 \left[1 - \frac{2\alpha^2 q}{\gamma(\gamma + 2)} + \left(\frac{2\alpha^2}{\gamma + 2} \right)^2 \frac{q^2}{2\gamma(2\gamma + 1)} \right],$$

$$Q_3^0 = a_0 \left[1 - \frac{3\alpha^2 q}{\gamma(\gamma + 3)} + \left(\frac{2\alpha^2}{\gamma + 3} \right)^2 \frac{3q^2}{2\gamma(2\gamma + 1)} - \left(\frac{2\alpha^2}{\gamma + 3} \right)^3 \frac{q^3}{2\gamma(2\gamma + 1)(2\gamma + 2)} \right].$$

Für die Zeichnung ist $a_0 = 1$, $\alpha = 10$ gewählt. In Wirklichkeit ist α meist größer (bis zu $\alpha = 40$), doch würden für solche α die Kurven zu nahe aneinanderrücken. Bei den dargestellten Q_n^m ist $m = 0$ gesetzt worden, die Q_n^m unterscheiden sich für kleine m von den Q_n^0 nur wenig.

Gl. (19d) läßt sich schreiben [unter Benutzung von (19b) und (20)]:

$$(2\gamma + k)(k + 1) a_{k+1} = 2[\beta(\gamma + k) - \alpha^2] a_k = \frac{2\alpha^2}{\gamma + n} (k - n) a_k;$$

also

$$(20a) \quad a_k = \left(\frac{-2\alpha^2}{\gamma + n} \right)^k \frac{\binom{n}{k} a_0}{2\gamma(2\gamma + 1) \dots (2\gamma + k - 1)}.$$

Unser Eigenwert-Problem ist damit gelöst. m ist das Rotations-Quantum, n das Oscillations-Quantum; beide kommen in unserer Formel halbzahlrig vor. β enthält nach (18b) den Eigenwert E . Der Polynomial-Bestandteil Q_n der Eigenfunktionen ist in Fig. 4 für die ersten Werte von n graphisch veranschaulicht.

Zur Diskussion der Formel (20) bemerken wir, daß $a \gg 1$. $a/2$ ist nämlich nach den Gln. (7a) und (10) gleich dem Verhältnis des ersten Oscillations-Eigenwertes ($n = 0$) zum ersten Rotations-Eigenwert ($m = 1$), also auch gleich dem Verhältnis der entsprechenden Terme; letzteres aber läßt sich empirisch bestimmen als Verhältnis des Kanten-Abstandes zum Linien-Abstand eines Bandenspektrums (vgl. z. B. Fig. 150 oder Fig. 152 in Kap. 9) und erweist sich in der Tat als große Zahl (Größenordnung 20). Solange wir also m und n nicht zu groß nehmen, können wir Gl. (20) der Reihe nach wie folgt entwickeln, wobei wir zunächst nur die jeweils niedrigste Potenz in a beibehalten:

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{\alpha}{\sqrt{1 + \left(\frac{m + \frac{1}{2}}{\alpha}\right)^2 + \frac{n + \frac{1}{2}}{\alpha}}} = \frac{\alpha}{1 + \frac{1}{2}\left(\frac{m + \frac{1}{2}}{\alpha}\right)^2 + \frac{n + \frac{1}{2}}{\alpha} + \dots} \\ &= \alpha \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{m + \frac{1}{2}}{\alpha}\right)^2 - \frac{n + \frac{1}{2}}{\alpha} + \dots \right], \\ \beta^2 &= \alpha^2 \left[1 - \left(\frac{m + \frac{1}{2}}{\alpha}\right)^2 - 2 \frac{n + \frac{1}{2}}{\alpha} + \dots \right],\end{aligned}$$

also wegen (18a, b)

$$\begin{aligned}A - E &= \frac{J\omega_0^2}{2} \left(1 - \frac{(m + \frac{1}{2})^2 h^2}{4\pi^2 J^2 \omega_0^2} - \frac{(n + \frac{1}{2}) h}{\pi J \omega_0} + \dots \right), \\ (21) \quad E &= \text{Const} + \frac{(m + \frac{1}{2})^2 h^2}{8\pi^2 J} + (n + \frac{1}{2}) h \frac{\omega_0}{2\pi} + \dots, \\ \text{Const} &= A - \frac{J\omega_0^2}{2}.\end{aligned}$$

Wir finden also, abgesehen von einem konstanten ersten Gliede, unser jetziges E gleich der Überlagerung des Eigenwertes der reinen Rotation, Gl. (10), und der reinen Oscillation, Gl. (7a). Das konstante erste Glied hängt mit der Dissoziations-Arbeit der zweiatomigen Molekel zusammen.

Über die experimentelle Bestätigung der Halbzahligkeit der Rotationsquanten haben wir schon unter B gesprochen, über die der Oscillationsquanten ist zu sagen, daß kein Fall bekannt ist,

der gegen sie spräche. Eine Entscheidung kann nach R. S. Mulliken¹⁾ aus dem Vergleich der Bandenspektren von Isotopen abgeleitet werden. Diese spricht bei BO und MgH entschieden zugunsten der Halbzahligkeit; bei anderen Banden²⁾ (SiN, CuJ, SnCl) ist die Entscheidung unsicher, neigt aber ebenfalls mehr zur Halbzahligkeit.

Unsere Gl. (20) enthält aber mehr als die erste Näherung, sie gibt vielmehr in exakter Form zugleich das Gesetz, nach dem sich Oscillation und Rotation bei höheren Quantenzahlen stören. Z. B. findet man ohne Mühe auf dem angegebenen Wege als Glieder zweiter Ordnung:

$$-\frac{3 h^2 (n + \frac{1}{2})^2}{8 \pi^2 J} - \frac{3 h^3 (m + \frac{1}{2})^2 (n + \frac{1}{2})}{16 \pi^3 \omega_0 J^2} - \frac{h^4 (m + \frac{1}{2})^4}{32 \pi^4 \omega_0^2 J^3}.$$

Die beiden ersten Glieder stimmen genau überein mit den beiden Kratzerschen Korrektionsgliedern in Gl. (24) von S. 837, sofern man darin $b = c = 0$ setzt, wie wir es ja oben getan haben — mit dem einzigen Unterschiede, daß die dortigen ganzen Quantenzahlen m und n ersetzt sind durch die halben Zahlen $m + \frac{1}{2}$ und $n + \frac{1}{2}$. Das letzte Korrektionsglied ist als weniger wichtig an der angegebenen Stelle fortgelassen, aber in der Kratzerschen Original-Arbeit³⁾ ebenfalls enthalten. Der enge Parallelismus der wellenmechanischen Rechnung zu der früheren Quantentheorie wird durch dieses besondere Beispiel eindringlich belegt.

Natürlich wird es bei höheren Werten von m und n richtiger sein, Gl. (20) überhaupt nicht zu entwickeln, sondern in der ursprünglichen Form zu benutzen. Für $n \rightarrow \infty$ (oder auch $m \rightarrow \infty$) ergibt sich natürlich aus (20) $\beta = 0$, also $\lambda = 0$ und E gleich dem Grenzwert A , sofern wir überhaupt unsere Vorstellung nahezu harmonischer Bindung soweit extrapolieren dürfen. Der Grenzwert würde eine Häufungsstelle sowohl für die Bandkanten ($n \rightarrow \infty$), als für die Bandenlinien jeder Kante ($m \rightarrow \infty$) bilden.

Um die Natur der hier eingeführten Eigenfunktionen näher zu bezeichnen, schreiben wir nach (18c) und (19a)

$$F = e^{-\beta \varrho} \varrho^\gamma Q,$$

wo Q ein Polynom n ten Grades bedeutet, das durch die Rekursionsformel (19d) vollständig (bis auf eine multiplikative Konstante)

¹⁾ Phys. Rev. **25**, 259 (1925).

²⁾ Mulliken, ebenda **26**, 1, 319 (1925); vgl. auch Elis. Woldering, Naturwiss. **15**, 265 (1927).

³⁾ Zeitschr. f. Phys. **3**, 289 (1920).

definiert ist. Indem man in die Differentialgleichung (19) $v = \varrho \gamma Q$ einsetzt, findet man leicht mit Rücksicht auf (19b) und (20):

$$\varrho Q'' + 2(\gamma - \beta \varrho) Q' + 2\beta n Q = 0.$$

Führt man statt ϱ als unabhängige Variable $x = 2\beta \varrho$ ein und bezeichnet die Ableitungen nach x durch Punkte, so folgt

$$(21a) \quad x \ddot{Q} + (2\gamma - x) \dot{Q} + nQ = 0.$$

Diese Differentialgleichung kann man mit derjenigen des sogenannten Laguerreschen Polynoms vom Grade k (§ 7 u. ff.) vergleichen:

$$x \ddot{y} + (1 - x) \dot{y} + ky = 0.$$

Durch fortgesetzte Differentiation der letzteren Gleichung zeigt man unmittelbar, daß die i te Ableitung von y , die wir Q nennen wollen, der Differentialgleichung genügt:

$$(21b) \quad x \ddot{Q} + (i + 1 - x) \dot{Q} + (k - i) Q = 0.$$

Macht man hier $k - i = n$ und $i + 1 = 2\gamma$, so geht sie in (21a) über. Man kann also mit E. Fues (l. c.) unsere Polynome symbolisch darstellen als i te Ableitung des Laguerreschen Polynoms vom Grade $k = n + i$, wobei aber $i = 2\gamma - 1$ keine ganze Zahl ist.

Wir wenden uns jetzt zu dem anderen der bei Gl. (18a) genannten beiden Fälle: $\lambda > 0$. Indem wir jetzt $\beta^2 = +\lambda$ setzen, finden wir asymptotisch aus (18)

$$F = e^{\pm i\beta \varrho}.$$

Jetzt sind beide asymptotische Lösungen zulässig, da sie beide endlich bleiben. Daher haben wir an Stelle von (18c) anzusetzen:

$$(22) \quad F = e^{i\beta \varrho} v_1 + e^{-i\beta \varrho} v_2$$

und finden an Stelle von (19) die Differentialgleichung (das obere Vorzeichen gilt für v_1 , das untere für v_2):

$$v'' \pm 2i\beta v' + \left[\alpha^2 \left(\frac{2}{\varrho} - \frac{1}{\varrho^2} \right) - \frac{m(m+1)}{\varrho^2} \right] v = 0.$$

Die Untersuchung des Nullpunktes liefert denselben Wert von γ wie in Gl. (19c) mit derselben Vorzeichenwahl. Wir haben also je eine im Nullpunkt endliche Partikular-Lösung v_1 und v_2 . Diese Lösungen sind aber jetzt nicht, wie früher, Polynome. Die Rekursionsformel (19d), die auch jetzt gilt, wenn wir darin $-\beta$ durch $\pm i\beta$ ersetzen, ist bei reellem β nicht zu erfüllen. Unsere Potenzreihen brechen also nicht ab, sondern sind transzendente Funktionen. Gleichzeitig bleibt β unbestimmt: Wir haben im Falle $\lambda > 0$ kein diskretes Spektrum der Eigenwerte, wie vorher bei $\lambda < 0$, sondern ein kontinuierliches,

das sich bei $\lambda = 0$ stetig an die Grenze des diskreten Spektrums anschließt.

Zu jedem Eigenwerte λ liefert die Formel (22) eine zugehörige Eigenfunktion, deren Endlichkeit bei $q = 0$ durch unsere Wahl der v_1, v_2 gesichert ist, während die Endlichkeit für $q = \infty$ asymptotisch nachgewiesen war.

Dieselben Verhältnisse wie hier werden uns beim Kepler-Problem wiederbegegnen: ein diskontinuierliches und ein anschließendes kontinuierliches Spektrum, ersteres für die Wasserstoff-Serien, letzteres besonders für den lichtelektrischen Effekt maßgebend. Daß die Schrödingersche Theorie beide Spektren gleichzeitig und nach einheitlicher mathematischer Methode liefert, ist ihr besonderer Vorzug. Die Deutung des kontinuierlichen Spektrums nach der früheren Quantentheorie wurde in Kap. 9, § 7 gegeben. Wir begnügen uns hier damit, zu zeigen, daß eine ähnliche Deutung auch wellenmechanisch möglich ist.

In Gl. (15) kann $E - f(q)$ (Total-Energie weniger potentielle Energie) als Analogon der kinetischen Energie des Elektrons angesprochen werden. Setzen wir $f(q)$ aus (17) ein unter Vernachlässigung der anharmonischen Korrektionsglieder, so haben wir für $q \rightarrow \infty$:

$$E_{\text{kin}} = E - A + B\left(\frac{1}{q} - \frac{1}{2q^2}\right) \rightarrow E - A.$$

Im Falle $\lambda > 0$ ist aber nach Gl. (18a) $E - A > 0$. Das Elektron kann also (im Sinne der älteren Quantentheorie gesprochen) das Unendliche mit reeller Geschwindigkeit erreichen, seine Bindung an die Molekel ist gelöst; es handelt sich um Elektronen-Emission.

Die Vorzüge des obigen (Kratzerschen) Ansatzes für den nahezu harmonischen Oscillator werden besonders deutlich, wenn man ihn mit dem näher liegenden, auch von Schrödinger¹⁾ benutzten Ansatz für den rein-harmonischen Oscillator vergleicht. Bei letzterem wird man statt (17) setzen

$$f(q) = A + \frac{1}{2}B(q - 1)^2$$

und erhält statt (18) mit den früheren Abkürzungen λ und α :

$$\frac{d^2 F}{dq^2} + \left\{ \lambda - \alpha^2(q - 1)^2 - \frac{m(m + 1)}{q^2} \right\} F = 0.$$

¹⁾ E. Schrödinger 2. Mitteilung, S. 524.

Da sich nunmehr das asymptotische Verhalten wie unter A durch den Faktor $e^{-\frac{\alpha}{2}(\varrho-1)^2}$ bestimmt, setzt man

$$F = e^{-\frac{\alpha}{2}(\varrho-1)^2} v$$

und bekommt für v die Differentialgleichung:

$$v'' - 2\alpha(\varrho-1)v' + \left\{ \lambda - \alpha - \frac{m(m+1)}{\varrho^2} \right\} F = 0.$$

Mit dem Ansatz (19a) erhält man für den Exponenten γ im Punkte $\varrho = 0$ die Gleichung:

$$\gamma(\gamma-1) - m(m+1) = 0,$$

und als zulässige Lösung derselben $\gamma = m+1$. Aber die Rekursionsformel für die a_k wird nicht mehr zweigliedrig, sondern dreigliedrig, so daß die einfache Polynom-Methode versagt. Man erhält nämlich als Faktor von $\varrho^{\gamma+k-1} = \varrho^{m+k}$:

$$[(m+k+2)(m+k+1) - m(m+1)] a_{k+1} + 2\alpha(m+k+1)a_k + [\lambda - \alpha - 2\alpha(m+k)] a_{k-1} = 0.$$

Schrödinger (l. c.) und Fues (l. c.) helfen sich so, daß sie unter Einführung von $\xi = \varrho - 1$ den Rotationsterm $\frac{m(m+1)}{\varrho^2}$ nach Potenzen von ξ entwickeln und die höheren Potenzen von ξ in die für den anharmonischen Oscillator ohnehin notwendige Störungsrechnung aufnehmen.

E. Die zweiatomige Molekel, Translation, Rotation und Oscillation.

Wir tun jetzt in der Annäherung an die wirklichen Verhältnisse des Molekül-Modells einen weiteren Schritt, indem wir zwei Massenpunkte m_1, m_2 mit den rechtwinkligen Koordinaten $x_1 y_1 z_1$ und $x_2 y_2 z_2$ betrachten, welche vermöge einer potentiellen Energie V der relativen Lage in Wechselwirkung stehen. Die Wellengleichung lautet dann nach § 1, Gl. (12):

$$(23) \quad \left\{ \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_1} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} \right) + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_2} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_2^2} \right) + (E - V) \Psi = 0. \right.$$

Gerade so wie in der gewöhnlichen Mechanik die kinetische Energie eines Systems in die Translations-Energie des Schwerpunkts und in die Bewegungs-Energie relativ zum Schwerpunkt zerlegt werden kann, läßt sich der Differentialausdruck der Wellenmechanik

in zwei Teile separieren durch Einführung der Relativ-Koordinaten $x y z$ und der Schwerpunkts-Koordinaten $\xi \eta \zeta$. Man definiere:

$$\begin{array}{l|l} x = x_1 - x_2 & (m_1 + m_2)\xi = m_1 x_1 + m_2 x_2 \\ y = y_1 - y_2 & (m_1 + m_2)\eta = m_1 y_1 + m_2 y_2 \\ z = z_1 - z_2 & (m_1 + m_2)\zeta = m_1 z_1 + m_2 z_2 \end{array}$$

und setze:

$$\Psi = \psi(xyz) \cdot \chi(\xi\eta\zeta).$$

Nach dem Schema:

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial \xi} \quad \frac{\partial}{\partial x_2} = -\frac{\partial}{\partial x} + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial \xi}$$

folgt dann leicht:

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} &= \frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \chi + \frac{2}{m_1 + m_2} \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \chi}{\partial \xi} + \frac{m_1}{(m_1 + m_2)^2} \psi \frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi^2}, \\ \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} &= \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \chi - \frac{2}{m_1 + m_2} \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \chi}{\partial \xi} + \frac{m_2}{(m_1 + m_2)^2} \psi \frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi^2}. \end{aligned}$$

In der Summe heben sich die mittleren Glieder rechts heraus und man erhält mit der Abkürzung [vgl. Kap. 2, § 5, Gl. (3)]:

$$(24) \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

statt (23):

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \chi + \frac{1}{m_1 + m_2} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \zeta^2} \right) \psi \\ + \frac{8\pi^2}{h^2} [E - V(xyz)] \psi \chi = 0. \end{array} \right.$$

Nunmehr läßt sich die Separation der beiden Bestandteile ψ und χ glatt vollziehen, da, wie angedeutet, V nur von den relativen Koordinaten $x y z$ abhängen soll. Denkt man sich nämlich Gl. (25) durch $\psi \chi$ dividiert, so würde lediglich das mittlere Glied die Koordinaten ξ, η, ζ enthalten. Dies Glied muß also gleich einer Konstanten sein. Bezeichnen wir diese Konstante mit $-k^2/(m_1 + m_2)$ und definieren wir eine andere Konstante E_t (Energie der Translation) mittels der Gleichung

$$E_t = \frac{h^2}{8\pi^2} \frac{k^2}{m_1 + m_2},$$

so entstehen die zwei Gleichungen

$$(26) \quad \frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \zeta^2} + k^2 \chi = 0,$$

$$(27) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - E_t - V) \psi = 0.$$

Die zweite dieser Gleichungen stimmt wesentlich überein mit Gl. (15), nur daß die „resultierende Masse“ μ an die Stelle von m und sinngemäß $E - E_t$, d. h. die für Rotation und Oscillation verbleibende Energie an die Stelle des früheren E getreten ist. Wir brauchen uns daher mit (27) nicht weiter zu beschäftigen, da ihre Eigenwerte und Eigenfunktionen bereits unter D behandelt sind.

Aber auch Gl. (26) ist uns bereits geläufig. Sie ist die Wellengleichung des einzelnen kräftefreien Massenpunktes (hier des Schwerpunktes). Wie wir in § 1 sahen, besitzt sie ein kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten: alle positiven Werte von k , d. h. alle möglichen Geschwindigkeiten sind zulässig. Die zugehörigen Eigenfunktionen sind, wenn wir die x -Achse als Geschwindigkeits-Richtung bevorzugen, gegeben durch $e^{\pm ikx}$.

Die letzten Aussagen sind aber einzuschränken auf den Fall, wo die Molekel sich im unbegrenzten Raum befindet. Bewegt sie sich im Innern eines Hohlraumes, so treten an seiner Oberfläche rücktreibende Kräfte auf, deren potentielle Energie in (26) zu berücksichtigen wäre. Das Spektrum der Eigenwerte (der Geschwindigkeiten) würde dadurch prinzipiell in ein diskretes, wenn auch (bei großem Hohlraum) sehr enges übergehen; auch die Natur der Eigenfunktionen wäre prinzipiell abzuändern.

§ 4.

Der Oscillator nach der Quantenmechanik.

W. Heisenberg¹⁾ hat, noch vor der ersten Schrödingerschen Arbeit über Wellenmechanik, eine wunderbare Methode — wir nennen sie mit Heisenberg Quantenmechanik — ersonnen, die zu denselben Resultaten wie die Wellenmechanik führt und noch darüber hinausgeht: sie liefert nicht nur die Eigen- bzw. Energiewerte, sondern auch die Auswahl- und Polarisationsregeln und gibt, allgemein gesprochen, eine eindeutige Vorschrift zur Beantwortung aller Intensitäts-Fragen. Dadurch hat sie ihrerseits der Wellenmechanik einen starken Impuls gegeben, welche, wie wir im nächsten § sehen werden, diese weitergehenden Resultate in

¹⁾ W. Heisenberg, Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. Zeitschr. f. Phys. **33**, 879 (1925); Born und Jordan, Zur Quantenmechanik, ebenda **34**, 858 (1926); Born, Heisenberg und Jordan, Zur Quantenmechanik, ebenda **35**, 557 (1926).

ihre Sprache übersetzen konnte. Wir müssen uns aus diesem Grunde und wegen ihres hohen theoretischen Interesses zunächst mit den Ideen der Quantenmechanik beschäftigen. Als einfachstes Beispiel wählen wir auch hier das Problem des linearen harmonischen Oscillators.

Die Koordinate des Oscillators heiße q , sein Impuls p . Seine möglichen Zustände, von denen uns die Spektroskopie Kenntnis gibt, bilden eine diskrete Folge und werden durch gewisse Parameterwerte $\dots E_i \dots E_k \dots$ gekennzeichnet, welche die Dimensionen von Energien haben und, wie sich zeigen wird, der klassisch definierten Oscillator-Energie eindeutig zugeordnet werden können. Während diese E eine einfache diskrete Reihe bilden, sind die q und p zweifach indizierte Größen (q_{ik} , p_{ik}). Sie sollen nämlich dem Übergang vom i ten zum k ten Zustand entsprechen. Die bei diesem Übergang emittierte Strahlung erfolgt, wie wir annehmen, monochromatisch nach dem Gesetz

$$(1) \quad h\nu_{ik} = E_i - E_k,$$

wofür wir auch (mit $\omega_{ik} = 2\pi\nu_{ik}$) schreiben können

$$(1a) \quad \omega_{ik} = \frac{2\pi}{h}(E_i - E_k).$$

(1) ist die Bohrsche Frequenz-Bedingung; sie wird hier nicht eigentlich abgeleitet, sondern ist in die Grunddefinition der Zustandsgrößen hineingesteckt. Empirisch wird sie begründet durch das Grundgesetz der Spektroskopie, das Kombinations-Prinzip, welches ja gerade in der Differenz-Darstellung (1) seinen mathematischen Ausdruck findet. Der Tatsache einer monochromatischen Strahlung ω_{ik} beim Übergange $i \rightarrow k$ entspricht der Ansatz für die q und p (j bedeutet in diesem ganzen § die imaginäre Einheit):

$$(2) \quad q_{ik} = a_{ik}e^{j\omega_{ik}t}, \quad p_{ik} = b_{ik}e^{j\omega_{ik}t}.$$

Während die Zeit t weiterhin als kontinuierliche Variable behandelt wird, so daß nach ihr ohne weiteres differenziert werden darf, erscheinen die p, q und alle anderen Zustands-Parameter als diskrete Größen, wie es dem Geiste der Quantentheorie als einer Diskontinuums-Theorie entspricht. Wir sprachen auch früher (vgl. den Schluß von § 2 in Kap. 2) von dem „Netzwerk“ der quantentheoretisch möglichen Zustände und von der „Maschengröße“ dieses Netzwerkes, die durch das Plancksche h gegeben sei; aber wir rechneten kontinuierlich, indem wir unsere Zustandsgrößen

nicht nur für die Netzpunkte, sondern auch für die Zwischenpunkte definierten. Demgegenüber werden in der Quantenmechanik, wie sie ursprünglich von Heisenberg und seinen Mitarbeitern konzipiert war, nur die Knoten des Netzes betrachtet und durch die ganzen Zahlen i und k unterschieden. Nur für diese sind die p und q definiert. Beim Oscillator haben wir es mit einem zweidimensionalen Netz, bei einem Problem von mehreren Freiheitsgraden zunächst mit einem mehrdimensionalen Netz zu tun. Mathematisch heißt ein solches Zahlen-Netz, wie wir es von den Determinanten her kennen, eine Matrix. Die von Heisenberg angeregte, von Born, Heisenberg und Jordan für die Zwecke der Quanten-Probleme ausgestaltete „Matrizen-Rechnung“ stellt sich nach dem Vorstehenden als die sinngemäße, den Quanten-Problemen angepaßte Rechenmethode dar.

Um den Zusammenhang mit den Methoden der früheren Quantentheorie anzudeuten, können wir an die Fourier-Entwicklung der Zustands-Koordinate q im i ten Quantenzustand erinnern. Sie liefert eine im allgemeinen nicht abbrechende Reihe von Koeffizienten a_{ik} , die dem in (2) vorkommenden a_{ik} analog sind. Nach dem Korrespondenz-Prinzip wurden diese Fourier-Koeffizienten früher zur behelfsmäßigen Intensitäts-Berechnung verwendet. Wir werden sehen, daß unsere jetzigen a_{ik} diesem Zweck in vollkommener Weise dienen, so daß die Matrizen-Methode als Verschärfung der klassischen Korrespondenz aufgefaßt werden kann. Natürlich bleibt die Analogie zur Fourier-Reihe in vielen Punkten unvollständig, z. B. in der Art, wie die a_{ik} berechnet werden.

Betrachten wir die Matrix der q , Gl. (2), näher. Die a_{ik} sind komplexe Größen, welche, wie in der Optik, Amplitude und Phase zusammenfassen:

$$(2a) \quad \begin{cases} a_{ik} = |a_{ik}| e^{j\beta_{ik}}, \\ q_{ik} = |q_{ik}| e^{j(\omega_{ik}t + \beta_{ik})}. \end{cases}$$

Nach (1a) gilt für die Frequenzen ω_{ik}

$$(3) \quad \omega_{ki} = -\omega_{ik}.$$

Verlangen wir das gleiche Verhalten, also Vorzeichenwechsel bei Vertauschung von i und k , für die Phasen β_{ik} , während wir für die ihrer Bedeutung nach positiven Amplituden das umgekehrte Verhalten, also Vorzeichengleichheit, annehmen, so wird (der Stern bedeutet Übergang zum konjugiert Imaginären):

$$(3a) \quad a_{ki} = a_{ik}^*, \quad q_{ki} = q_{ik}^*.$$

Das heißt: die Matrix der q (und ebenso die aller anderen Zustandsgrößen) enthält an symmetrisch zur Diagonalen befindlichen Stellen konjugiert imaginäre Größen; sie ist, wie man sagt, eine Hermite'sche Matrix.

Wir haben jetzt die Rechenregeln für Matrizen zu definieren. Wie dies für die Addition und Subtraktion zu geschehen hat, ist klar: Man bildet z. B. die Matrix $a \pm b$, indem man alle Glieder a_{ik} und b_{ik} einzeln addiert oder subtrahiert. Ferner ist klar, wie man eine Matrix a mit einem gewöhnlichen Zahlenfaktor α multipliziert: Man hat jedes Glied a_{ik} mit α zu multiplizieren. Was aber soll das Produkt zweier Matrizen, z. B. der beiden in (2) dargestellten Matrizen p und q bedeuten? Hier lassen wir uns von der Produktregel der Determinanten leiten und definieren:

$$(4) \quad (pq)_{ik} = \sum_l p_{il} q_{lk}.$$

Daß diese Festsetzung sachgemäß ist, erkennen wir so: Der Schwingungs-Komplex der ω_{ik} ist durch die Natur unseres quantenmechanischen Problems festgelegt. Bei irgendwelchen Rechnungen müssen wir innerhalb dieses Schwingungs-Komplexes bleiben. Setzen wir nun (2) in (4) ein, so ergibt sich

$$(pq)_{ik} = \sum_l b_{il} a_{lk} e^{j(\omega_{il} + \omega_{lk})t}.$$

Nach (1a) ist aber

$$\omega_{il} + \omega_{lk} = (E_i - E_l + E_l - E_k) \frac{2\pi}{h} = \omega_{ik},$$

also

$$(pq)_{ik} = \left(\sum_l b_{il} a_{lk} \right) e^{j\omega_{ik}t}.$$

Das Produkt pq gehört also zufolge unserer Multiplikations-Regel (4) zu derselben Gruppe von Schwingungs-Zuständen wie p und q einzeln.

Unsere Multiplikations-Regel führt aber noch zu einer weiteren Konsequenz: es gilt nicht mehr $pq = qp$! Denn Gl. (4) besagt:

$$(4a) \quad (qp)_{ik} = \sum_l q_{il} p_{lk} \neq (pq)_{ik}.$$

Da nun aber beim gewöhnlichen Rechnen das kommutative Gesetz dauernd benutzt wird, so entsteht durch seinen Fortfall beim Rechnen mit Matrizen eine Lücke. Sie kann und muß ausgefüllt

werden durch eine neue Festsetzung¹⁾. Diese liefert die „Vertauschungs-Relation“

$$(5) \quad pq - qp = \frac{h}{2\pi j} \delta.$$

δ ist die „Einheitsmatrix“, definiert durch

$$(5a) \quad \delta_{ik} = \begin{cases} 1, & \text{wenn } i = k, \\ 0, & \text{wenn } i \neq k. \end{cases}$$

Die Forderung (5) soll aber nur für je zwei kanonisch konjugierte Größen [vgl. Zusatz 4, S. 768, Gl. (20)] gelten, d. h. außer für die p und q selbst für irgend zwei Größen, die mit den Variablen p und q durch eine kanonische Transformation (ebenda, S. 769) verbunden sind. Dagegen ist für je zwei Größen vom Charakter der q oder je zwei Größen vom Charakter der p die rechte Seite von (5) durch Null zu ersetzen, weshalb wir sagen können: je zwei Größen derselben Art sind untereinander vertauschbar (kommutativ).

Diese wenigen Regeln genügen bereits, um das Oscillator-Problem der Matrizen-Rechnung zugänglich zu machen. Für andere Probleme und für eine allgemeine Formulierung der Quantenmechanik müßte man allerdings viel weiter gehen und z. B. die Differentiation einer Matrix nach einer anderen definieren²⁾, worauf wir hier verzichten wollen.

Bei den folgenden Rechnungen stützen wir uns auf die direkt aus der klassischen Mechanik entnommenen Beziehungen:

$$(6) \quad \ddot{q} + \omega_0^2 q = 0, \quad (7) \quad p = m\dot{q}, \quad (8) \quad H = \frac{1}{2m}(p^2 + m^2\omega_0^2 q^2).$$

Die erste derselben ist die klassische Differentialgleichung des Oscillators, die zweite die übliche Impuls-Definition, die dritte der klassische Energie-Ausdruck als Funktion der p und q (H bedeutet „Hamiltonsche Funktion“, wie in Kap. 2, S. 95). ω_0 ist, wie im vorigen §, Gl. (1), die klassische Eigenfrequenz.

Dieser enge Anschluß an die klassische Mechanik ist für die Quantenmechanik charakteristisch. Nicht die Axiome der Mechanik, sondern die Rechenmethoden werden abgeändert und dem diskontinuierlichen Charakter der Quanten-Probleme angepaßt. Daß

¹⁾ Heisenberg wurde bei dieser Festsetzung ursprünglich geleitet durch einen „Sommensatz“ von Thomas und Kuhn, vgl. Kap. II, § 3 C.

²⁾ Eine Einführung in die Matrizen-Rechnung gibt M. Born: Probleme der Atomdynamik. Springer, 1926.

diese Rechenmethoden selbst, so fremdartig sie uns auf den ersten Blick erscheinen mögen, im Grunde ganz elementar sind und auf dem geradesten Wege zum Ziele führen, zeigen die folgenden Erörterungen.

Zunächst lautet Gl. (6) für ein einzelnes Element ik hingeschrieben, wenn wir q aus (2) einsetzen:

$$(\omega_0^2 - \omega_{ik}^2)q_{ik} = 0.$$

Daraus schließen wir:

$$\text{entweder } q_{ik} = 0 \text{ oder } \omega_{ik} = \pm \omega_0;$$

anderns ausgedrückt: alle q_{ik} verschwinden, mit Ausnahme derjenigen, für welche $\omega_{ik} = +\omega_0$ oder $= -\omega_0$ ist.

Es ist bequem, diese zwei Möglichkeiten durch die Reihenfolge der Numerierung der Matrix-Elemente, die noch ganz zu unserer Verfügung steht, auszuzeichnen. Wir wollen festsetzen:

$$(9) \quad \begin{cases} \omega_{ik} = +\omega_0 & \text{entspricht dem Übergang } i \rightarrow i-1, \\ \omega_{ik} = -\omega_0 & \text{,, ,, ,, } i \rightarrow i+1; \end{cases}$$

im ersteren Falle sei also $k = i-1$, im letzteren $k = i+1$. Dementsprechend gilt für die q :

$$(9a) \quad \begin{cases} q_{ik} = 0 & \text{für } k \neq i \mp 1, \\ q_{ik} \neq 0 & \text{,, } k = i \mp 1. \end{cases}$$

Bei der somit festgesetzten Numerierung verschwinden also in der Matrix der q alle Diagonalelemente ($k = i$) und alle der Diagonalen nicht benachbarten Elemente ($|k - i| > 1$); nur die beiderseitigen Nachbarreihen zur Diagonalen enthalten nicht verschwindende q .

Zu den Gln. (9) ist noch hinzuzufügen, daß wir sie, zusammenfassend und verallgemeinernd, schreiben können:

$$(9b) \quad \omega_{ik} = (i - k)\omega_0.$$

Die Werte der zur Diagonalen benachbarten Reihen im Matrix-Schema der q folgen aus der Vertauschungsrelation (5). Wir berechnen nach (7):

$$(10) \quad p_{ik} = m_j \omega_{ik} q_{ik},$$

benutzen die Multiplikations-Regel (4) bzw. (4a) und erhalten aus (5) mit $k = i$:

$$m_j \sum_l (\omega_{il} q_{il} q_{li} - q_{il} \omega_{li} q_{li}) = \frac{\hbar}{2\pi j}$$

oder, bequemer geschrieben, mit Rücksicht auf (3):

$$(10a) \quad \sum_l \omega_{il} q_{il} q_{li} = - \frac{\hbar}{4 \pi m}.$$

Die Summation nach l reduziert sich wegen (9) und (9a) auf zwei Glieder, nämlich auf diejenigen, für welche $l = i - 1$, $\omega_{il} = + \omega_0$ und $l = i + 1$, $\omega_{il} = - \omega_0$ ist. Somit folgt aus (10a):

$$q_{i, i-1} q_{i-1, i} - q_{i, i+1} q_{i+1, i} = - \frac{\hbar}{4 \pi m \omega_0}.$$

Die linker Hand stehenden Produkte sind nach Gl. (3a) reell und positiv, nämlich gleich der „Norm“, d. h. gleich dem Quadrat des absoluten Betrages der betreffenden Matrix-Elemente. Statt der vorigen Gleichung können wir also schreiben:

$$(11) \quad |q_{i+1, i}|^2 - |q_{i, i-1}|^2 = \frac{\hbar}{4 \pi m \omega_0}.$$

Daraus schließen wir: Die $|q|^2$ bilden eine arithmetische Reihe, welche nach oben hin unbegrenzt ist, nach unten aber notwendig abbricht, da sie nur positive Zahlen enthalten kann. Bei welchen Indizes wir die Reihe abbrechen wollen, steht noch in unserer Willkür, da wir bisher nur über die relativen Werte der i, k , nicht über ihre absoluten Werte verfügt haben. Wir können also festsetzen, daß $q_{1, 0}$ das letzte nicht verschwindende Glied der Reihe sein soll, und daß $q_{0, -1}$ gleich Null wird. Dann ergibt Gl. (11) mit $i = 0, 1, \dots, n$:

$$(11a) \quad |q_{1, 0}|^2 = \frac{\hbar}{4 \pi m \omega_0}, \quad |q_{2, 1}|^2 = \frac{2\hbar}{4 \pi m \omega_0}, \quad |q_{n, n-1}|^2 = \frac{n\hbar}{4 \pi m \omega_0}.$$

Im Sinne der Gl. (2a) können wir sagen, daß hiermit der Amplitudenfaktor $|a|$ bestimmt ist, die Phase β aber unbestimmt bleibt. Unter Hinzunahme von (3a) und (9) schreiben wir¹⁾:

$$(12) \quad \begin{cases} q_{n, n-1} = \sqrt{\frac{n\hbar}{4 \pi m \omega_0}} e^{j(\omega_0 t + \beta_{n, n-1})}, \\ q_{n, n+1} = \sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{4 \pi m \omega_0}} e^{-j(\omega_0 t + \beta_{n, n+1})}. \end{cases}$$

Nunmehr ziehen wir die Energiegleichung (8) heran. In dieser ist die Hamiltonsche Funktion H selbst eine Matrix, allerdings, wie wir sehen werden, eine Matrix von besonders einfacher Bauart.

¹⁾ Man vgl. zu den Formeln (12) die ganz ähnlich gebaute Formel für q_{\max} in der früheren Quantentheorie des Oscillators, Kap. 2, S. 99.

Ihre Elemente nennen wir allgemein H_{ik} , also ihre Diagonal-Elemente ($i = k = n$) H_{nn} . Nach (10) und (4) ist für $i = k = n$

$$p_{nn}^2 = -m^2 \sum_l \omega_{nl} q_{nl} \omega_{ln} q_{ln}.$$

also nach (3) und (3a)

$$p_{nn}^2 = m^2 \sum_l \omega_{nl}^2 |q_{nl}|^2.$$

Entsprechend wird der zweite Summand in H :

$$m^2 \omega_0^2 q_{nn}^2 = m^2 \sum_l \omega_0^2 |q_{nl}|^2.$$

Somit folgt aus (8)

$$H_{nn} = \frac{m}{2} \sum_l (\omega_{nl}^2 + \omega_0^2) |q_{nl}|^2.$$

Auch diese Summe reduziert sich wegen des Faktors $|q_{nl}|^2$ auf zwei Glieder, nämlich auf diejenigen, für welche $l = n \pm 1$ ist, und liefert wegen (9) und (12)

$$(13) \quad H_{nn} = m \omega_0^2 (|q_{n, n-1}|^2 + |q_{n, n+1}|^2) = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \frac{\omega_0}{2\pi}.$$

Bevor wir dies bemerkenswerte Resultat diskutieren, wollen wir, das Vorangehende ergänzend, zeigen, daß die Vertauschungsrelation für die q und p bei $i \neq k$ identisch erfüllt ist, und daß alle Elemente H_{ik} für $i \neq k$ verschwinden.

Die Vertauschungsrelation (5) verlangt für $i = n$, $k = n + \nu$, $\nu \neq 0$ nach (10) und (4)

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} & \sum_l (\omega_{nl} q_{nl} q_{l, n+\nu} - q_{nl} \omega_{l, n+\nu} q_{l, n+\nu}) \\ & = \sum_l (\omega_{nl} - \omega_{l, n+\nu}) q_{nl} q_{l, n+\nu} = 0. \end{aligned} \right.$$

Wegen des Faktors q_{nl} kommen wieder nur die Summenglieder $l = n - 1$ und $l = n + 1$ in Betracht. Für $l = n - 1$ ist, da wir $\nu = 0$ ausgeschlossen haben, $q_{l, n+\nu}$ nur dann von Null verschieden, wenn $\nu = -2$ ist. In diesem Falle wird aber der erste Faktor der Summe auf der rechten Seite von (14) nach (9) gleich

$$\omega_{n, n-1} - \omega_{n-1, n-2} = \omega_0 - \omega_0 = 0.$$

Für $l = n + 1$ wird entsprechend $q_{l, n+\nu}$ nur dann nicht gleich Null, wenn $\nu = +2$ ist ($\nu = 0$ ist ausgeschlossen). Dann aber lautet der erste Faktor derselben Summe nach (9)

$$\omega_{n, n+1} - \omega_{n+1, n+2} = -\omega_0 + \omega_0 = 0.$$

Unsere Forderung (14) ist also in der Tat für alle n und ν identisch erfüllt.

Was sodann die Matrix-Elemente H_{ik} betrifft, so liefert dieselbe Rechnung, die zu (13) führte, für $i = n$, $k = n + \nu$, $\nu \neq 0$:

$$(15) \quad H_{n, n+\nu} = \frac{m}{2} \sum_l (\omega_0^2 - \omega_{nl} \omega_{l, n+\nu}) q_{nl} q_{l, n+\nu}$$

Wiederum verschwinden wegen der Faktoren q_{nl} und $q_{l, n+\nu}$ alle Summenglieder, es sei denn, daß $l = n \mp 1$ und gleichzeitig $\nu = \mp 2$ ist. Dann aber verschwindet der erste Faktor. Denn wir haben in diesen beiden Fällen nach (9)

$$\omega_{nl} \omega_{l, n+\nu} = \omega_{n, n \mp 1} \omega_{n \mp 1, n \mp 2} = \omega_0^2.$$

Mithin werden alle $H_{n, n+\nu}$ gleich Null für beliebige n und $\nu \neq 0$. Wir können dies auch so ausdrücken: H ist eine Diagonal-Matrix.

Das heißt aber zugleich: alle Elemente der Matrix H sind zeitlich konstant. Denn die Zeit-Abhängigkeit, die in unserem Ansatz (2) durch $e^{j\omega_{ik}t}$ ausgedrückt war, verschwindet natürlich für $i = k$, da alsdann wegen (1a) $\omega_{ik} = 0$ wird. Unser Beweis, daß H eine Diagonal-Matrix ist, involviert also zugleich den Beweis des Energiesatzes.

Weiter müssen wir uns überzeugen, daß die eingangs eingeführten „Energie-Parameter“ E_i, E_k mit den Elementen H_{ii}, H_{kk} der Energie-Matrix identifiziert werden können. Wir begnügen uns hier mit der folgenden Verifikation: Nach (1a) und (9b) ist

$$E_i - E_k = \omega_{ik} \frac{h}{2\pi} = (i - k) \frac{\omega_0 h}{2\pi}.$$

Denselben Wert hat aber auch nach (13) die Differenz $H_{ii} - H_{kk}$. Von den Differenzen der E können wir nun zu den E selbst übergehen, die auf diese Weise erst hinsichtlich einer bisher unbestimmt gelassenen additiven Konstanten normiert werden, indem wir nach (13) setzen:

$$(16) \quad E_n = H_{nn} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \frac{\omega_0}{2\pi}.$$

Dies ist aber genau der wellenmechanische Eigenwert aus Gl. (7a) des vorigen §. Die wellenmechanischen Eigenwerte und die quantenmechanischen Diagonal-Glieder der Energie-Matrix sind (in diesem Beispiel und allgemein) identisch. Dagegen besteht gegenüber der früheren Quantentheorie des Oscillators der oft betonte Unterschied von „halben“ und „ganzen“ Quantenzahlen.

Welche der beiden Methoden ist nun die einfachere, die analytisch - wellenmechanische oder die algebraisch - quantenmechanische? Wenn wir von unserer analytischen Gewöhnung absehen, werden wir sagen müssen: Die algebraisch-quantenmechanische Methode benutzt im Grunde elementarere Operationen; das Rechnen mit abzählbar diskreten Elementen ist im Prinzip einfacher als das Rechnen im Kontinuum. Andererseits häufen sich bei Problemen mit mehreren Freiheitsgraden die Indizes in der Matrizen-Rechnung derart, daß die Übersicht leidet und die Formeln abstoßend werden. Auch treten im allgemeinen Schwierigkeiten auf, die erst in den neuesten mathematischen Darstellungen von Hilbert und Weyl überwunden zu sein scheinen¹⁾. Tatsache ist, daß gerade die wichtigsten Probleme (Kepler-Bewegung, Zeeman-Effekt, Stark-Effekt) ihre volle Erledigung erst auf wellenmechanischem Wege gefunden haben. Die Sache liegt hier ähnlich wie in der Funktionen-Theorie, wo die spezifisch elementaren Methoden von Weierstrass schwerfälliger sind als die infinitesimalen Methoden von Cauchy und Riemann. Wir können vielleicht so sagen: Die Matrizen-Methode hat den Vorzug der prinzipiellen Einfachheit, die Wellenmechanik den der praktischen Einfachheit und Übersichtlichkeit.

Wir fragen ferner: Welche von beiden Methoden ist die vollständigere? Auch da müssen wir zunächst der Quantenmechanik den Vorzug geben. Denn sie hat uns nicht nur die Eigenwerte des Oscillators geliefert, sondern im Zusammenhang damit, nach einer einheitlichen Methode, auch die Auswahlregeln [Gl. (9) und (9a)] und die Amplituden der Ausstrahlung [Gl. (11a) oder (12)]. Dadurch erweist sich die Quantenmechanik als ein wirklich zureichendes, logisch geschlossenes Rechenschema und unterscheidet sich wesentlich von der früheren Quantentheorie, in der wir, um Aussagen über Intensitäten machen zu können, korrespondenzmäßige Hilfs-

¹⁾ Es handelt sich um die sogenannte „Symmetrisierung“ der in der Hamiltonschen Funktion auftretenden Aggregate in p und q . Da in der klassischen Mechanik, aus der die Form der Hamiltonschen Funktion übernommen wird, Produkte wie pq und qp dasselbe bedeuten, in der Quantenmechanik aber nicht, verfährt man quantenmechanisch so, daß man an Stelle von pq den symmetrischen und daher eindeutigen Ausdruck setzt: $\frac{1}{2}(pq + qp)$. Ein entsprechendes Verfahren läßt sich für beliebige Potenzen und weiterhin für beliebige Funktionen definieren. Im Falle des Oszillators, wo in der Hamiltonschen Funktion (8) nur die an sich schon symmetrischen Quadrate von p und q vorkommen, trat diese Schwierigkeit noch nicht auf.

annahmen heranziehen mußten, die auf einem ganz anderen Boden gewachsen waren als die Quanten-Betrachtungen. Auch die Wellenmechanik, soweit wir sie bisher vorgetragen haben, geht zunächst nicht über die alte Quantentheorie hinaus, indem sie uns zunächst nur die Eigenwerte und Eigenfunktionen liefert und nichts über Intensitäten aussagt. Aber wir werden im nächsten § sehen, daß sie den Vorsprung der Quantenmechanik einzuholen imstande ist. Der richtige Standpunkt wird der sein, daß man die Rivalität beider in ihren Resultaten identischen Methoden feststellt und in ihr ein Abbild der beiden rivalisierenden Methoden in der Optik sieht, nämlich der Lichtquanten und Wellen.

Wie wir am Anfang dieses § sagten, stellt die Matrix q den mit Ausstrahlung verbundenen Übergang von einem Zustand zu einem anderen dar. Wir interessieren uns aber sehr wesentlich auch für die Zustände selbst, über die wir ja z. B. nach der Methode von Stern und Gerlach weitgehende experimentelle Aufschlüsse erhalten können. In der klassischen Mechanik und Elektrodynamik besteht kein Gegensatz zwischen Zuständen und Übergängen. Klassisch strahlt der Oscillator nach Maßgabe seines gegenwärtigen Zustandes aus. Die Quantenmechanik, die sich in ihren Prämissen eng an die klassische Mechanik anschließt, nimmt die Ausstrahlung für die Übergänge q_{ik} in Anspruch. Für die Zustände selbst behält sie nur die Diagonal-Elemente q_{nn} übrig. Diese verschwinden aber nach Gl. (9a). Die Quantenmechanik macht also zunächst über die Zustände selbst nur die (an sich zutreffende aber nicht ausreichende) Aussage, daß sie strahlungslos sind. Sie wäre in dieser Hinsicht der Wellenmechanik unterlegen, die uns in der Eigenfunktion eine detaillierte Zustands-Beschreibung vermittelt. Aber wir werden im übernächsten § sehen, daß auch in dieser Hinsicht beide Methoden nebeneinander bestehen können. Die Zustands-Beschreibung durch die Matrizen ist zwar etwas schwerfälliger als die durch die Eigenfunktionen vermittelte, aber im Grunde ihr äquivalent.

Schließlich ist noch ein allgemeiner erkenntnistheoretischer Punkt zu berühren. Die ausgesprochene Absicht der ersten Heisenbergschen Arbeit über Quantenmechanik war, eine Methode zu entwickeln, „die ausschließlich auf Beziehungen zwischen prinzipiell beobachtbaren Größen basiert wäre“. Vorstellungen wie „der Ort des Elektrons, die Umlaufzeit, die Gestalt der Bahn“ sollen von der Betrachtung ausgeschlossen sein. Diese Beschränkung auf das direkt Beobachtbare gründet sich wohl letzten Endes auf die Machsche Philosophie und hat, in direktem Anschluß an Mach, vor drei

Jahrzehnten zur Propagierung der sogenannten Energetik geführt, die nur Energiebeträge als physikalisch gegebene und beobachtbare Größen anerkennen wollte. Aber der Energetik konnte die so fruchtbare kinetische Gastheorie entgegengehalten werden, in der die Orte und Geschwindigkeiten der Gasmolekeln, obgleich sie schwerlich im einzelnen beobachtbar sind, doch als Zustandsgrößen der Theorie nicht entbehrt werden können. Ebenso kann man dem Heisenbergschen Standpunkt die Wellenmechanik entgegenhalten, deren Eigenfunktionen ebensowenig wie die früheren Elektronenbahnen im einzelnen durch das Experiment kontrolliert werden können. Zweifellos war die philosophische Einstellung für den Erfolg der Heisenbergschen Gedankengänge wesentlich. Aber das eigentliche Verdienst der Quantenmechanik sehen wir nicht in der gewollten Beschränkung auf das Beobachtbare, sondern in der einheitlichen Verschmelzung der klassischen Ansätze mit den Erfordernissen der Quantentheorie. Die Beschränkung auf ein diskontinuierliches Netz von Koordinaten- und Impulswerten q_{ik} , p_{ik} , die wir im Vorangehenden besonders betont haben, hat Heisenberg selbst beim Ausbau seiner Theorie (vgl. Kap. II, § 9, betreffend die „Ungenauigkeits-Relation“) aufgegeben.

§ 5.

Vervollständigung der Wellenmechanik, Frequenz-Bedingung, Intensitäts-Fragen.

Während sich die Quanten-Bedingung (1) in § 1 wellenmechanisch durch eine einfache Stetigkeitsforderung ersetzen bzw. verschärfen ließ, konnten wir bisher die Frequenz-Bedingung, Gl. (2) daselbst, noch nicht in die Wellenmechanik einordnen. Um dies zu erreichen, ist es nötig, die räumliche Wellengleichung zu einer „Zeitgleichung“ zu erweitern. Als Vorbereitung behandeln wir das de Brogliesche Problem des kräftefreien Massenpunktes (vgl. das Ende von § 1).

De Broglie ordnet jedem System von der Energie E bzw. der Masse m eine Schwingungszahl ν zu durch die Einsteinsche Doppelgleichung:

$$(1) \quad E = mc^2 = h\nu.$$

Von den beiden hier vereinigten Aussagen ist die eine das Gesetz von der Trägheit der Energie (Kap. 1, S. 53), die andere Einsteins lichtelektrische Gleichung (Kap. 1, S. 42) in einer prinzipiell ver-

einfachten Form. Wir vervollständigen unsere ebene Welle in § 1 dieses Kapitels, Gl. (14), zu einem zeitlichen Schwingungsvorgang, indem wir komplex schreiben:

$$(2) \quad u = A e^{ikx - i\omega t}.$$

Dies bedeutet, da nach (1) $\omega = 2\pi\nu = 2\pi E/h$ ist, daß wir unsere frühere räumliche Wellenfunktion ψ zu einem raumzeitlichen Vorgang

$$(3) \quad u = \psi e^{-\frac{2\pi i}{h} Et}$$

ergänzen.

Indem wir den Exponenten in (2), die „Phase“ der Welle, konstant setzen und nach t differenzieren, erhalten wir die „Phasengeschwindigkeit“, die wir wie in § 1, Gl. (4) mit a bezeichnen wollen:

$$(4) \quad a = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k}.$$

Setzen wir hier aus (1) ein $\omega = 2\pi\nu = 2\pi mc^2/h$ und benutzen für k den Wert aus Gl. (15) in § 1, so ergibt sich

$$(5) \quad a = \frac{c^2}{v}.$$

Da $v < c$ ist, folgt hieraus $a > c$. Die Phase der de Broglie-Wellen pflanzt sich also mit Überlichtgeschwindigkeit fort.

Während wir uns soeben auf § 1, also auf die Schrödingersche Wellengleichung bezogen, leitet de Broglie Gl. (5) in sehr allgemeiner Weise aus einer Lorentz-Transformation zwischen dem mit dem Massenpunkt bewegten Bezugs-System und dem System des Beobachters ab.

Wir wollen nun zeigen, daß v für unseren Wellenvorgang (2) die Rolle der Gruppengeschwindigkeit spielt. Bezeichnen wir diese mit b , so behaupten wir also

$$(6) \quad v = b, \quad ab = c^2.$$

Zur Definition der Gruppengeschwindigkeit dient, als Gegenstück zu Gl. (4),

$$(7) \quad b = \frac{d\omega}{dk}.$$

Da die Gruppengeschwindigkeit meist in ziemlich spezieller und unbefriedigender Weise erklärt wird, und da sie uns im folgenden noch öfter begegnen wird, geben wir hier eine auf recht allgemeinen

Voraussetzungen basierende Ableitung. Wir gehen aus statt von der Einzelwelle (2) von der Wellengruppe

$$U = \int_{k_0 - \varepsilon}^{k_0 + \varepsilon} A(k) e^{i[kx - \omega(k)t]} dk,$$

d. h., wir denken uns eine kontinuierliche Schar von Einzelwellen der Amplitude $A dk$ überlagert, wobei wir uns A und ω mit k irgendwie stetig veränderlich denken. Eine solche Schar nennen wir aber nur dann eine „Gruppe“, wenn die in ihr enthaltenen Wellenzahlen hinreichend benachbart sind, was durch die Wahl der Integrations-Grenzen $k_0 \pm \varepsilon$ angedeutet sein mag. Den Exponenten von e schreiben wir folgendermaßen um:

$$kx - \omega t = k_0 x - \omega_0 t + (k - k_0)x - (\omega - \omega_0)t.$$

Dadurch erhalten wir:

$$(8) \quad \begin{aligned} U &= C e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}, \\ C &= \int_{k_0 - \varepsilon}^{k_0 + \varepsilon} A(k) e^{i\{(k - k_0)x - (\omega - \omega_0)t\}} dk. \end{aligned}$$

Nun fragen wir nach solchen Stellen x, t , für welche die „mittlere Amplitude $|C|$ der Gruppe“ (nicht wie vorher die Phase) einen konstanten Wert hat. Da x und t nur im Exponenten von (8) vorkommen, haben wir zu setzen:

$$(k - k_0)x - (\omega - \omega_0)t = \text{Const},$$

also

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega - \omega_0}{k - k_0}.$$

Dieser Quotient hat aber für eine hinreichend enge Gruppe einen von k unabhängigen, nur von k_0 abhängigen Grenzwert, nämlich

$$\frac{dx}{dt} = b = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{k = k_0},$$

Damit ist Gl. (7) bewiesen.

b gibt uns die Geschwindigkeit an, mit der sich die mittlere Amplitude $|C|$ der Gruppe fortpflanzt; die Fortpflanzung der mittleren Phase bzw. der Phase des Mittelpunktes k_0, ω_0 der Gruppe ist davon verschieden und nach wie vor durch Gl. (4) gegeben.

Von unserem Ausdruck (7) gelangt man leicht mittels der Beziehung $\omega = ka = \frac{2\pi a}{\lambda}$ zu den gewöhnlich angegebenen Formeln für die Gruppengeschwindigkeit:

$$(7a) \quad b = a + k \frac{da}{dk} = a - \lambda \frac{da}{d\lambda}$$

oder auch zu der von de Broglie benutzten Darstellung:

$$(7b) \quad \frac{1}{b} = \frac{d}{dv} \left(\frac{v}{a} \right);$$

doch ist ersichtlich unsere Formel (7) die einfachere und wegen ihrer Analogie mit Formel (4) die lehrreichere.

Wir kommen zum Beweise von Gl. (6). Nach (1) ist

$$(9a) \quad \omega = 2\pi \frac{E}{h} = \frac{2\pi}{h} \left(\dots + \frac{m}{2} v^2 + \dots \right)$$

Die Punkte deuten an, daß zu dem hingeschriebenen Gliede noch ein konstantes hinzutritt, welches die Ruh-Energie bedeutet, und weitere Korrektions-Glieder, welche der relativistischen Veränderlichkeit der Masse Rechnung tragen. Andererseits gilt nach (15) in § 1 dieses Kapitels:

$$(9b) \quad k = 2\pi \frac{mv}{h}.$$

Wir bilden aus (9a, b):

$$d\omega = \frac{2\pi m}{h} v dv, \quad dk = \frac{2\pi m}{h} dv$$

also folgt

$$(9c) \quad b = \frac{d\omega}{dk} = v,$$

was zu beweisen war.

Unser Resultat erscheint in dieser Ableitung nur als Näherung für kleine Geschwindigkeiten, da wir ja in (9a, b) die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit vernachlässigt haben. Tatsächlich ist aber Gl. (9c) in der angeschriebenen Form exakt; man erkennt dies, wenn man sich mit de Broglie von Anfang an auf den relativistischen Standpunkt stellt.

Bei dieser Gelegenheit möge eingeschaltet werden, daß wir in anderer Hinsicht die de Brogliesche Behandlungsweise durchaus nicht akzeptieren können: De Broglie läßt gewissermaßen als materiellen Kern des Wellensystems, durch das er den Massenpunkt ersetzt, eine Unendlichkeits-Stelle der Wellenfunktion zu. Dadurch tritt an die Stelle der mathematischen Eindeutigkeit, wie sie in der späteren Schrödingerschen Theorie der Eigenfunktionen herrscht, eine weitgehende physikalische Willkür. Wir sehen die de Brogliesche Theorie, ebenso wie Schrödinger selbst, als einen bedeutsamen Vorläufer der Wellenmechanik an, aber keineswegs als deren endgültige Form.

Der Umstand, daß die Gruppengeschwindigkeit kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c , also um so mehr kleiner als die

Phasengeschwindigkeit a wird, zeigt bereits, daß die Dispersion der de Broglie-Wellen normal ist. Gl. (7a) besagt nämlich wegen $b < a$, daß $da/d\lambda > 0$ ist; infolgedessen gilt für den Brechungsindex $n = c/a$

$$(10) \quad \frac{dn}{d\lambda} < 0,$$

wie es beim sichtbaren Licht für normal dispergierende Körper der Fall ist. Der Ausdruck von $n = c/a$ als Funktion der de Broglie'schen Wellenlänge ist nach Gl. (5) in diesem § und Gl. (15) in § 1

$$(10a) \quad n = \frac{v}{c} = \frac{h}{mc\lambda}.$$

Von allgemeinerer Bedeutung ist die Tatsache, daß die Geschwindigkeit v unseres Massenteilchens nicht der Fortpflanzung einer monochromatischen Welle, sondern derjenigen einer Wellengruppe entspricht. Nicht die monochromatische Welle ist das physikalische Bild des bewegten Massenpunktes, sondern die Wellengruppe oder, wie man auch sagt, das Wellenpaket.

Nummehr gehen wir von dem kräftefreien Massenpunkt zu einem beliebigen wellenmechanischen Problem über. Auch hier ergänzen wir die räumlich definierte Schrödingersche ψ -Funktion nach Vorschrift des Ansatzes (3) zu einer Raum-Zeit-Funktion, die wir u nennen wollen:

$$(11) \quad u = \psi e^{\frac{2\pi i}{h} Et}.$$

Unter E verstehen wir hier den in der Differentialgleichung der ψ -Funktion vorkommenden Energie-Parameter, und zwar in rationeller Normierung (vgl. Anm. 1 von S. 2); wir haben also in E nicht nur die kinetische und potentielle Energie des betreffenden Zustandes, sondern auch die in den Massen enthaltene Ruh-Energie mitzurechnen, die beim einzelnen Massenpunkt durch $E_0 = m_0 c^2$ repräsentiert wird. Denn nur bei dieser Auffassung von E hat die Definition der Schwingungszahl ν in Gl. (1) einen Sinn; es braucht kaum bemerkt zu werden, daß der Faktor von $2\pi i t$ im Exponenten der Gl. (11) eben diese Schwingungszahl ν bedeutet.

Aus dem, was soeben über die Normierung von E gesagt wurde, folgt, daß die gleiche Normierung auch bei V vorzunehmen ist. Wir können also für V deutlicher schreiben

$$(12) \quad V = E_0 + U, \quad E_0 = m_0 c^2,$$

wo U die in gewöhnlicher Weise gerechnete „Energie der Lage“ bedeutet.

Nun entsteht die Frage, ob wir die Schrödingersche Gleichung für ψ in eine „Zeitgleichung“ umschreiben können. Dies werden wir nach der optischen Analogie in § 1 fordern müssen. Denn dort war die die Zeit enthaltende u -Gleichung (5) das Primäre und physikalisch Gegebene; die räumliche ψ -Gleichung (6) entstand daraus erst durch den monochromatischen Ansatz (5 a). Diese Zeitgleichung darf aber, wie im optischen Falle, nur allgemeine Material-Konstanten, keine speziellen Zustands-Konstanten enthalten. Unser Eigenwert-Parameter E ist eine Zustands-Konstante, da er von einem zum anderen Eigen-Zustand wechselt; er darf also in der gesuchten Zeitgleichung nicht vorkommen; oder, anders ausgedrückt: der Übergang zur Zeitgleichung bezweckt, den Parameter E aus der Wellengleichung zu eliminieren. Wir schreiben die Schrödinger-Gleichung in der Form (11) des § 1, bemerken aber, daß sich alles Folgende auch auf Mehr-Elektronen- (Mehr-Körper-) Probleme, z. B. in der Form der Gl. (12) daselbst, überträgt. Wir gehen also etwa aus von

$$(12a) \quad -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + V\psi = E\psi$$

und bemerken, daß dies vermöge des Ansatzes (11) gleichbedeutend ist mit der Zeitgleichung

$$(13) \quad -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta u + Vu = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial u}{\partial t}.$$

Wir stellen der Gl. (13) eine konjugierte zur Seite:

$$(13a) \quad -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta u^* + Vu^* = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial u^*}{\partial t},$$

indem wir u^* definieren durch

$$(11a) \quad u^* = \psi^* e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} Et}$$

und ψ^* als konjugiert imaginär zu ψ annehmen. Natürlich ist $\psi^* = \psi$, falls, wie in dem Oscillator-Beispiel, ψ reell ist. In anderen Fällen (vgl. Zeeman-Effekt, § 11) dagegen ist ψ wesentlich komplex.

Damit wäre das Ziel erreicht: E aus der Wellengleichung zu eliminieren und dafür die Zeit in diese Gleichung einzuführen. Aber das Ergebnis entspricht nicht ganz unserer Erwartung: Wir wünschten, im Anschluß an (5) in § 1 eine „Schwingungsgleichung“ zu erhalten, in der die „Beschleunigung“ $\partial^2 u / \partial t^2$ vorkäme. Statt dessen haben

wir in (13) und (13a) Differential-Gleichungen vom Typ der „Diffusionsgleichung“ gefunden, in welche die „Geschwindigkeiten“ $\partial u/\partial t$ bzw. $\partial u^*/\partial t$ eingehen. Allerdings handelt es sich dabei um eine Diffusion mit imaginären „Diffusions-Koeffizienten“ und daher nicht um ein exponentielles Abklingen in der Zeit, wie es sonst für die Diffusions-Erscheinungen charakteristisch ist, sondern um ein zeitlich periodisches Verhalten, wie wir es in (11) und (11a) angesetzt hatten. Man kann umgekehrt bemerken, daß eine Schwingungsgleichung mit imaginärer Fortpflanzung ein zeitliches Abklingen bedingen, also dem Diffusions-Charakter entsprechen würde.

Die Gln. (13) und (13a) sind vorläufig ihrer Ableitung nach der zeitfreien Gl. (12) völlig äquivalent und wir sind mit ihrer Aufstellung bis jetzt keinen Schritt über Gl. (12) hinausgegangen. Um weiterzukommen, werden wir postulieren, daß die Gln. (13) und (13a) auch dann noch gelten, wenn das Problem eine andere Zeitabhängigkeit besitzt als die von Gl. (11), wenn also etwa auch V die Zeit explizite enthält. Wir behaupten also in (13) und (13a) die allgemeinen „Zeitgleichungen“ der (nichtrelativistischen) Wellenmechanik vor uns zu haben, die für alle Probleme zuständig sind, deren äußere Kräfte sich durch ein Potential $V(x_1, y_1, z_1, \dots, t)$ beschreiben lassen. Sie regulieren nicht nur die einzelne Eigenschwingung, sondern auch bei entsprechender Anregung einen Komplex von Eigenschwingungen.

Für das zunächst Folgende dagegen werden nicht so sehr die Differentialgleichungen (13) und (13a), als vielmehr die Ansätze (11) und (11a) fruchtbar sein. Diese letzteren führen uns nämlich zu der in der Überschrift dieses § genannten Vervollständigung der Wellenmechanik.

Wir erinnern zunächst an den Greenschen Satz in seiner einfachsten Form (wegen weitgehender Verallgemeinerung verweisen wir auf § 9):

$$(14) \quad \int (u \mathcal{A} v - v \mathcal{A} u) d\tau = \int \left(u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right) d\sigma;$$

u und v sind beliebige stetige Funktionen in dem durch das Element $d\tau$ bezeichneten Integrations-Raum, $d\sigma$ ein Element der Oberfläche dieses Raumes. Im Falle eines Massenpunktes ist $d\tau$ ein dreidimensionales Raumelement, im Falle mehrerer ein mehrdimensionales. Setzen wir $u = \psi_n$, $v = \psi_m$, d. h. gleich zwei Eigenfunktionen, die zu unserer Wellengleichung (12a) gehören, mit den

Eigenwerten E_n, E_m , so können wir die Oberfläche σ ins Unendliche rücken lassen, ohne je auf eine Singularität zu stoßen. Das Integral rechts verschwindet dann, sofern u und v selbst hinreichend stark verschwinden, was bei diskreten Eigenwerten stets der Fall ist. Auf der linken Seite wird Δu bzw. Δv proportional mit $(E_n - V)\psi_n$ bzw. $(E_m - V)\psi_m$, und wir erhalten aus (14) (das Glied mit V hebt sich heraus)

$$(E_m - E_n) \int \psi_n \psi_m d\tau = 0.$$

Sind die E sämtlich voneinander verschieden und ist $m \neq n$, so muß das Integral verschwinden. Dies ist die Orthogonalitäts-Bedingung der Eigenfunktionen. Für $m = n$ verschwindet das Integral natürlich nicht. Wir setzen es gleich 1 und normieren dadurch die Eigenfunktion, in deren Definition bisher eine multiplikative Konstante unbestimmt war. Wir erhalten so die allgemeine Normierungs-Bedingung, welche von den gelegentlich genannten speziellen Normierungen [vgl. z. B. Gl. (12a) in § 2] verschieden ist. Orthogonalitäts- und Normierungs-Bedingung fassen wir mit Benutzung der „Einheitsmatrix“ (5a) in § 4 zusammen zu

$$(15) \quad \int \psi_n \psi_m d\tau = \delta_{nm}.$$

Wenn ψ komplex ist, werden wir mit Rücksicht auf die Realität von δ_{nm} statt dessen setzen

$$(15a) \quad \int \psi_n \psi_m^* d\tau = \int \psi_m \psi_n^* d\tau = \delta_{nm},$$

insbesondere für $n = m$

$$(15b) \quad \int \psi_n \psi_n^* d\tau = 1.$$

Nach (11) und (11a) gilt dann auch

$$(15c) \quad \int u_n u_n^* d\tau = 1.$$

Hier setzt nun die wesentliche physikalische Hypothese der Schrödingerschen Theorie ein, welche überhaupt erst den Vergleich von Theorie und Erfahrung ermöglicht: Die im ganzen Raume stetig verteilte positive Größe

$$(16) \quad \rho = uu^*$$

soll eine Dichte bedeuten, mit m multipliziert die Massendichte, mit e multipliziert (wenn unser Massenpunkt ein Elektron ist) die Ladungsdichte. Die Behauptung ist, daß wir die elektro-

dynamischen Wirkungen (Kräfte und Ausstrahlung) richtig treffen, wenn wir so rechnen, als ob die Ladung des Elektrons kontinuierlich mit der Dichte $e\rho$ im Raume verteilt wäre. Was diese befremdende Hypothese physikalisch bedeuten mag, werden wir erst später (§ 8) besprechen. Hier wollen wir sogleich ihre Konsequenzen ziehen.

Wenn ρ eine Dichte, so ist

$$(17) \quad M = \int q \rho d\tau$$

das „Moment“ dieser Dichteverteilung mit Bezug auf die Koordinate q .

Mit e multipliziert, bedeutet also M das elektrische Moment, z. B. für $q = x$ die x -Komponente des elektrischen Moments unserer Ladungsverteilung. Nun werden bekanntlich Größe und Polarisation der Ausstrahlung elektrodynamisch berechnet durch die zeitliche Veränderung der Komponenten des elektrischen Moments $e\dot{M}$. Wir haben also in dem zeitlich variablen Bestandteil von M ein Maß der Ausstrahlung.

Zunächst müssen wir aber unseren Standpunkt allgemeiner und formaler nehmen. Wir müssen nämlich nicht nur von einem Zustand und der zugehörigen Dichte ρ sprechen, sondern auch von dem Übergang aus einem Zustand n in einen anderen Zustand m und von der diesem Übergang entsprechenden „Dichte“

$$(18) \quad \rho_{nm} = u_n u_m^*$$

Ferner bilden wir in formaler Analogie zu (17) das diesem Übergang zugeordnete „Moment“

$$(19) \quad M_{nm} = \int q \rho_{nm} d\tau = \int q u_n u_m^* d\tau.$$

Natürlich geht bei dieser Verallgemeinerung der ursprüngliche Sinn der Vorstellungen „Dichte“ und „Moment“ verloren, so daß uns diese Bezeichnungen nurmehr als Wegweiser zu den in (18) und (19) enthaltenen analytischen Definitionen dienen.

In (19) setzen wir die Darstellung von u aus (11) ein, indem wir dieselbe auf zwei verschiedene Eigenfunktionen n und m anwenden. Es entsteht:

$$(20) \quad M_{nm} = q_{nm} e^{\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t}$$

$$(21) \quad q_{nm} = \int q \psi_n \psi_m^* d\tau.$$

Diese Größe q_{nm} nennen wir das „Matrixelement“ der Koordinate q und deuten damit ihren Ursprung aus der Matrizen-Rechnung an. In der Tat werden wir im nächsten § zeigen, daß das in (21) eingeführte System der Größen q_{nm} mit der im vorigen § behandelten q -Matrix identisch ist.

Wir betrachten zunächst den einzelnen Zustand, indem wir $m = n$ setzen. Dann wird ersichtlich (18) mit (16) und (20) mit (17) identisch. Dichte q und Moment M sind in diesem Falle zeitlich konstant und die Ausstrahlung wird Null. Die Eigenzustände (die stationären Bahnen der alten Theorie) sind frei von Ausstrahlung.

Sodann betrachten wir den Übergang $n \rightarrow m$. Dichte q_{nm} und Moment M_{nm} sind dann zeitlich variabel. Die Schwingungszahl des Momentes und daher auch der Ausstrahlung wird nach (20):

$$(22) \quad \nu = \frac{E_n - E_m}{h}.$$

Hier haben wir die Bohrsche Frequenz-Bedingung vor uns, welche somit (vgl. den Anfang dieses §) ebenso wie die Quanten-Bedingung in die Wellenmechanik eingeordnet ist. Es ist nicht unsere Meinung, daß wir in dieser Weise eine Ableitung der Frequenz-Bedingung, etwa auf klassischer Grundlage, gegeben haben. Denn wir haben sie im Grunde durch den Ansatz (11) bereits in unsere Annahme über die Zeitabhängigkeit des einzelnen Zustandes hineingesteckt. Aber es ist wichtig, daß wir nun ein der klassischen Theorie nachgebildetes Rechenschema haben, um die Einzelheiten der Ausstrahlung, ihre Polarisation und Intensität, beurteilen zu können. Wir schließen nämlich aus (21):

Wenn q_{nm} für gewisse Zahlen n und m und für eine gewisse Koordinaten-Richtung, z. B. $q = x$, verschwindet, so haben wir eine Polarisations-Regel: Der Übergang $n \rightarrow m$ liefert keine Strahlung, die einer Schwingung in der x -Richtung entspricht; d. h. die x -Komponente des elektrischen Feldes der Strahlung verschwindet.

Wenn q_{nm} bei gegebenem n, m für jede Wahl von q ($q = x, y, z$) verschwindet, so ist der Übergang $n \rightarrow m$ schlechtweg strahlungslos. Wir interpretieren dies dahin, daß er verboten ist. Dies liefert uns eine Auswahlregel.

Wenn q_{nm} von Null verschieden ist, so sehen wir $|q_{nm}|$ als Intensitäts-Maß für den betreffenden Übergang und die be-

treffende Polarisations-Richtung an. Natürlich sind dabei die ψ_n und ψ_m im Sinne der allgemeinen Bedingung (15) normiert zu denken.

Was für den Übergang $n \rightarrow m$ gilt, gilt auch für den Übergang $m \rightarrow n$. Dieser ist nach (22) durch die zu q_{nm} konjugierte Größe charakterisiert:

$$(23) \quad q_{mn} = \int q \psi_m \psi_n^* d\tau = q_{nm}^*,$$

so daß

$$(24) \quad |q_{mn}| = |q_{nm}|.$$

Unser Intensitäts-Maß hängt in symmetrischer Weise vom Anfangszustand n und Endzustand m ab — ein sehr bemerkenswertes Gesetz, welches sich in den Summenregeln von Burger und Dorgelo (vgl. Kap. 8, § 5) widerspiegelt.

Die in Gl. (23) enthaltene Tatsache heißt in der Ausdrucksweise von § 4, Gl. (3a): Die Matrix der q ist eine Hermitesche.

Mit der Einführung des Pseudo-Momentes M_{nm} und des Matrixelementes q_{nm} haben wir allerdings den ursprünglichen Boden der Wellenmechanik verlassen. Schrödinger, dem wir die Darstellung (21) der q -Matrix verdanken, hat versucht, ihre Einführung seinen ursprünglichen Ideen anzupassen. Er nimmt an, daß beim Übergang $n \rightarrow m$ beide Eigenzustände n und m koexistieren sollen, in gewissen Anteilen, die durch Koeffizienten c_n und c_m gemessen werden mögen. Der aus beiden überlagerte Zustand wird dann dargestellt durch

$$u = c_n \psi_n e^{\frac{2\pi i}{h} E_n t} + c_m \psi_m e^{\frac{2\pi i}{h} E_m t},$$

$$u^* = c_n^* \psi_n^* e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t} + c_m^* \psi_m^* e^{-\frac{2\pi i}{h} E_m t},$$

und es ergibt sich nach der ursprünglichen Dichte-Definition in (16)

$$(25) \quad uu^* = c_n c_n^* \psi_n \psi_n^* + c_m c_m^* \psi_m \psi_m^* + c_n c_m^* \psi_n \psi_m^* e^{\frac{2\pi i}{h} (E_n - E_m) t}$$

$$+ c_m c_n^* \psi_m \psi_n^* e^{\frac{2\pi i}{h} (E_m - E_n) t}.$$

Diese Dichte setzt sich also zusammen aus zeitlich konstanten Teilen, die uns nicht interessieren, und aus zwei zeitlich variablen Teilen, die die gemeinsame Schwingungszahl (22) haben.

Sodann bildet Schrödinger das Moment der Dichteverteilung (25) nach der ursprünglichen Vorschrift (17):

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} M &= c_n c_n^* \int q \psi_n \psi_n^* d\tau + c_m c_m^* \int q \psi_m \psi_m^* d\tau \\ &+ 2 R c_n c_m^* q_{nm} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_n - E_m) t} \end{aligned} \right.$$

Hier bedeutet R das Zeichen des reellen Teils (also die halbe Summe der dahinter stehenden komplexen Größe und ihrer konjugierten) und q_{nm} das in (21) definierte Matrixelement; q_{nm} erscheint bei dieser Einführung als eine Größe, die für den aus der Überlagerung beider Eigenschwingungen entstehenden Zustand charakteristisch ist. Die weiteren Schlüsse bezüglich Polarisation und Intensität der Ausstrahlung sind dann dieselben wie oben.

Wir haben dieser scheinbar anschaulicheren Einführung der q_{nm} eine abstrakte und formale Darstellung der Ausstrahlungsregeln vorgezogen, und zwar aus folgendem Grunde:

Der Ansatz für u , der zu (25) und (26) führte, enthält noch die willkürlichen Koeffizienten c_n, c_m . Diese müssen sinngemäß gedeutet werden als Anregungsstärken der Zustände n und m . Es ist klar, daß die ausgestrahlte Intensität abhängt von der Anzahl der Atome, in denen der Anfangszustand n angeregt ist, also von dem Koeffizienten c_n . Aber nach Gl. (26) würde sie auch abhängen von dem Koeffizienten c_m , d. h. von der Anzahl der Atome, in denen der Endzustand realisiert ist. Dies scheint sinnlos und widerspricht den Erfahrungen z. B. bei den Elektronenstoß-Versuchen. Es ist schwerlich zutreffend, daß für $c_m = 0$, wenn also der Endzustand nicht angeregt ist, die Intensität des Überganges $n \rightarrow m$ verschwinden müsse. Vielmehr gibt es „spontane“ Übergänge auch nach nicht-angeregten Zuständen. Wir müssen daher die Notwendigkeit der Einführung unbestimmter Koeffizienten c_n, c_m als schwachen Punkt in der von Schrödinger gegebenen Darstellung der Intensitätsfragen ansehen.

Eine wirklich befriedigende Behandlung dieser Fragen kann man erst erwarten, wenn die Strahlung in die Grundlagen der neuen Theorie eingearbeitet sein wird¹⁾. Wir haben uns im Anschluß

¹⁾ Man vgl. eine wichtige Arbeit von P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 114, 243, 1927, in der, wenn auch mit ganz anderen Methoden, die spontanen Übergänge erfolgreich behandelt ist.

an Schrödinger (und auch an Heisenberg) damit begnügt, sie in etwas äußerlicher Weise aus dem Moment M oder M_{nm} zu entnehmen. Wir können dies nur durch die allgemeine Korrespondenz mit der klassischen Elektrodynamik begründen.

§ 6.

Intensitätsfragen beim Oscillator und Rotator.

A. Der lineare harmonische Oscillator.

Wir können jetzt unsere wellenmechanische Behandlung in § 3, A so weit ergänzen, daß sie der quantenmechanischen Behandlung in § 4 gleichwertig wird.

Da wir beim linearen Oscillator nur eine Koordinate $q = x$ haben, schreiben wir x_{nm} statt q_{nm} und haben nach Gl. (21) des vorigen § (die ψ sind reell)

$$(1) \quad x_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi_n \psi_m dx.$$

Statt x benutzen wir die bequemere, dimensionslose Koordinate ξ aus Gl. (5a) in § 3:

$$(2) \quad \xi = \sqrt{\alpha} x, \quad \alpha = \frac{2\pi m \omega_0}{h}.$$

Es wird dann

$$(3) \quad \alpha x_{nm} = \xi_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi \psi_n(\xi) \psi_m(\xi) d\xi.$$

Wir zeigen, daß ξ_{nm} nur dann von Null verschieden ist, wenn $m = n \pm 1$ ist.

Zu dem Ende erinnern wir uns der analytischen Darstellung der Eigenfunktionen ψ_n . Nach Gl. (8) in § 3 ist

$$(4) \quad \psi_n = \frac{1}{N_n} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2};$$

$H_n(\xi)$ bedeutet das Hermitesche Polynom n -ten Grades, welches in § 3 durch die Rekursionsformeln seiner Koeffizienten definiert war. N_n ist ein Normierungsfaktor, der so zu wählen ist, daß ψ der allgemeinen Normierungsbedingung (15) in § 5 genügt. Infolgedessen gilt [vgl. (4) und (2)]:

$$(5) \quad \frac{1}{N_n^2} \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\xi = \sqrt{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dx = \sqrt{\alpha}.$$

Wir nehmen zunächst an

$$n < m$$

und schreiben statt (3)

$$(6) \quad N_n N_m \cdot \xi_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{n+1} H_m e^{-\xi^2} d\xi.$$

Hier ist gesetzt:

$$G_{n+1}(\xi) = \xi H_n(\xi).$$

G_{n+1} ist also ein Polynom $(n+1)$ -ten Grades. Wir können aber jedes Polynom $(n+1)$ -ten Grades, ebensogut wie aus den aufeinanderfolgenden Potenzen $\xi^0, \xi^1, \dots, \xi^{n+1}$ auch zusammensetzen aus den aufeinanderfolgenden Polynomen H in der Form

$$(7) \quad G_{n+1}(\xi) = \sum_0^{n+1} c_v H_v(\xi).$$

Die Koeffizienten c_v sind daraus zu entnehmen, daß man rechts und links alle Potenzen, von ξ^{n+1} beginnend bis ξ^0 , einander gleichsetzt. Die Koeffizienten c_v können teilweise verschwinden (z. B. werden in unserem Falle, wenn n gerade ist, alle c_v mit geradem v gleich Null); aber sicher ist $c_{n+1} \neq 0$. Wir setzen die Darstellung (7) in (6) ein und erhalten

$$(8) \quad N_n N_m \cdot \xi_{nm} = \sum_0^{n+1} c_v \int_{-\infty}^{+\infty} H_v H_m e^{-\xi^2} d\xi.$$

Nach der Orthogonalitäts-Bedingung (15) im vorigen § verschwindet aber jedes Glied dieser Reihe, mit eventueller Ausnahme des letzten, falls nämlich

$$(9) \quad m = n + 1$$

ist. In diesem Falle haben wir wegen (5)

$$(10) \quad \xi_{n, n+1} = \frac{N_{n+1}}{N_n} c_{n+1} \sqrt{\alpha}.$$

Der umgekehrte Fall

$$m < n$$

ist durch Vertauschung von m und n zu erledigen. Statt (9) findet man so als Bedingung für das Nicht-Verschwinden von ξ_{nm} :

$$(9a) \quad n = m + 1, \text{ also } m = n - 1,$$

und statt (10)

$$(10a) \quad \xi_{n, n-1} = \frac{N_n}{N_{n-1}} c_n \sqrt{\alpha}.$$

Es bleibt nur noch der triviale Fall

$$m = n,$$

wo

$$(10b) \quad \xi_{nn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi \psi_n^2 d\xi = 0$$

wird, weil ψ_n^2 gerade, also $\xi \psi_n^2$ ungerade in ξ ist.

Damit haben wir die Auswahlregel für den harmonischen Oscillator bewiesen. Wir finden, wie in § 4, unter Berücksichtigung der Ausführungen vom Ende des § 5: Alle Übergänge $n \rightarrow m$ sind verboten, mit Ausnahme von $n \rightarrow n \pm 1$.

Zu den Intensitätsfragen übergehend, haben wir nach (10) und (10a) die Koeffizienten c_{n+1} und c_n zu berechnen. Es sei a_n der Koeffizient der höchsten Potenz ξ^n in H_n . Dann zeigt der Vergleich der beiderseitigen Potenzen ξ^{n+1} in (7) sofort:

$$a_n = c_{n+1} a_{n+1},$$

also

$$(11) \quad c_{n+1} = \frac{a_n}{a_{n+1}}, \quad c_n = \frac{a_{n-1}}{a_n}.$$

Um nun die a_n zu berechnen, brauchen wir eine formale Darstellung der Hermiteschen Polynome.

Vorbehaltlich des nachfolgenden Beweises behaupten wir:

$$(12) \quad H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}.$$

Diese Darstellung zeigt sofort, daß der höchste Koeffizient a_n , der durch fortgesetzte Differentiation von $e^{-\xi^2}$ gewonnen wird, lautet:

$$(13) \quad a_n = 2^n.$$

Ferner läßt sie erkennen, daß das in (5) vorkommende Integral

$$(14) \quad x = \int_{-\infty}^{+\infty} H_n^2(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$$

den Wert hat:

$$(15) \quad x = 2^n n! \sqrt{\pi}.$$

Man beweist das so: Setzt man in (14) für einen der beiden Faktoren H die Darstellung (12) ein, so entsteht

$$x = (-1)^n \int \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} H_n(\xi) d\xi$$

und durch n -malige partielle Integration — man beachte das Verschwinden aller Ableitungen von $e^{-\xi^2}$ an den Grenzen $\xi = \pm \infty$ —

$$x = \int e^{-\xi^2} \frac{d^n H_n}{d\xi^n} d\xi.$$

Setzt man also wie vorher

$$H_n(\xi) = a_n \xi^n + \dots,$$

so wird

$$x = a_n n! \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = a_n n! \sqrt{\pi},$$

also wegen (13) $x = 2^n n! \sqrt{\pi}$, was zu beweisen war.

Wir müssen noch den Beweis nachtragen, daß die in (12) eingeführten Polynome H der Gl. (6) in § 3 genügen, die wir mit Rücksicht auf (7) daselbst schreiben können:

$$(16) \quad H_n'' - 2\xi H_n' + 2n H_n = 0.$$

Der folgende einfache Beweis läßt sich auch für andere Fälle (Kugelfunktionen, Laguerresche Polynome) verwenden. Wir setzen

$$(16a) \quad u = e^{-\xi^2}$$

und bilden

$$\frac{du}{d\xi} = u' = -2\xi u.$$

Durch fortgesetzte Differentiation folgt daraus nach der Formel für mehrfache Differentiation eines Produktes

$$(17) \quad u^{(n+2)} = -2\xi u^{(n+1)} - 2(n+1)u^{(n)}.$$

Nach (12) ist aber

$$(-1)^n u^{(n)} = e^{-\xi^2} H_n,$$

also wird

$$(-1)^n u^{(n+1)} = e^{-\xi^2} (H_n' - 2\xi H_n),$$

$$(-1)^n u^{(n+2)} = e^{-\xi^2} (H_n'' - 4\xi H_n' + (4\xi^2 - 2)H_n).$$

Tragen wir diese Ausdrücke in (17) ein, so entsteht in der Tat (16).

Der Wert des Normierungsfaktors N_n folgt jetzt aus den Gln. (14), (15) und (5) zu

$$(18) \quad \frac{1}{N_n^2} 2^n n! \sqrt{\pi} = \sqrt{\alpha}, \quad N_n = \left(2^n n! \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right)^{-1/2}.$$

Somit wird

$$\frac{N_n}{N_{n-1}} = \sqrt{2n}.$$

Ferner folgt aus (13) und (11)

$$c_n = \frac{1}{2}.$$

Nach (10a) hat man also

$$\xi_{n, n-1} = \sqrt{\frac{n\alpha}{2}}.$$

Um zu unserem ursprünglichen Intensitäts-Maß $x_{n, m}$ zurückzugehen, benutzen wir Gl. (3) mit $m = n - 1$ und berücksichtigen Gl. (2). Wir finden so

$$(19) \quad x_{n, n-1} = \sqrt{\frac{n}{2\alpha}} = \sqrt{\frac{hn}{4\pi m \omega_0}}$$

und natürlich gleichzeitig

$$(19a) \quad x_{n, n+1} = x_{n+1, n} = \sqrt{\frac{\hbar(n+1)}{4\pi m \omega_0}}.$$

Diese Werte sind aber identisch mit den Werten $|q_{n, n-1}|$ und $|q_{n, n+1}|$ in § 4, Gl. (12). Ebenso ist unsere Gl. (10b), die wir auch schreiben können

$$(19b) \quad x_{n, n} = 0,$$

identisch mit der Gl. (9a) in § 4 für $i = k = n$.

Wir konstatieren also an unserem Beispiel, was von Schrödinger¹⁾ und Eckart²⁾ allgemein festgestellt ist: Die quantenmechanischen und wellenmechanischen Methoden führen zu den gleichen Ergebnissen nicht nur für die Energie- bzw. Eigenwerte, sondern auch für die Intensitäten.

Wir kommen ergänzungsweise auf eine Lücke zurück, die am Schluß von § 4 geblieben war. Dort schien es, als ob die Quantenmechanik zwar die Übergänge, aber nicht die Zustände des Oscillators fassen könne. Die Zustände werden quantenmechanisch zunächst beschrieben durch die Diagonal-Matrix-Elemente $q_{n, n}$, welche beim Oscillator verschwinden. Diese Elemente bedeuten wellenmechanisch die „Momente erster Ordnung“ der Ladungsverteilung ψ^2 . Aber wir können wellenmechanisch auch die „Momente höherer Ordnung“ bilden, z. B.

$$(19c) \quad (x^2)_{n, n} = \alpha^{-3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 \psi_n^2 d\xi.$$

¹⁾ E. Schrödinger, Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen. Ann. d. Phys. 79, 734, 1926.

²⁾ C. Eckart, Operator Calculus and the solution of the equations of quantum dynamics. Phys. Rev. 28, 711, 1926.

Dieses quadratische Moment und alle Momente gerader Ordnung verschwinden nicht. Dementsprechend verschwinden auch nicht die Diagonal-Matrix-Elemente aller geraden Potenzen von q . Die Gesamtheit dieser Momente kann nun gerade dazu dienen, den betreffenden Zustand quantenmechanisch zu charakterisieren. [Nach einem berühmten Satz von Stieltjes wird eine beliebige Massenverteilung $\psi(x)$ durch die Gesamtheit ihrer Momente eindeutig bestimmt.] Man findet z. B. für das Integral in (19c) nach der einfachen Methode vom Anfang dieses §

$$N_n^2 (\xi^2)_{n,n} = \int G_{n+2} H_n e^{-\xi^2} d\xi = c_n,$$

wo c_n den Koeffizienten von H_n in der Entwicklung von $G_{n+2} = \xi^2 H_n$ nach den Polynomen H_ν bedeutet. Dieser Koeffizient c_n läßt sich leicht durch die höchsten Koeffizienten der Polynome H_n, H_{n+1} und H_{n+2} berechnen. Es ist klar, daß diese analytische Ausrechnung des quadratischen Momentes viel einfacher ist als die entsprechende Matrizen-Rechnung; und es ist auch klar, daß die Beschreibung des Zustandes durch eine einzige kontinuierliche Zustandsfunktion ψ übersichtlicher ist als die Beschreibung durch eine unendliche Folge von Momenten, zu der die Quantenmechanik führt.

B. Der räumliche Rotator.

Die Koordinaten des Rotators seien, wie in § 3, B, ϑ und φ ; durch sie drücken sich die rechtwinkligen Koordinaten des rotierenden Massenpunktes — wir wollen sie ξ, η, ζ nennen und sogleich komplex zusammenfassen — folgendermaßen aus:

$$(20) \quad \xi + j\eta = a \sin \vartheta e^{j\varphi}, \quad \zeta = a \cos \vartheta.$$

Wir haben j für $\pm i$ geschrieben, um das hier auftretende unbestimmte Vorzeichen von einem später vorkommenden zu sondern. Die Eigenfunktionen sind

$$(21) \quad \psi_{m,\mu} = \frac{1}{N_\vartheta} \frac{1}{N_\varphi} P_m^\mu (\cos \vartheta) e^{i\mu\varphi}.$$

Die „zugeordneten Kugelfunktionen“ P_m^μ denken wir uns in der üblichen Weise normiert, nämlich nach den Gln. (12) und (12a) in § 2. Dagegen denken wir unser ψ in rationeller Weise „auf Eins“ normiert, nach Gl. (15b) in § 5, weshalb wir in (21) die Normierungsfaktoren N_ϑ, N_φ hinzugefügt haben. Wir bestimmen sie so, daß wir die P_m^μ und die $e^{i\mu\varphi}$ einzeln auf Eins normieren, verlangen also nicht nur

$$(22) \quad \int \psi_{m,\mu} \psi_{m,\mu}^* d\sigma = 1, \quad d\sigma = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

sondern darüber hinausgehend

$$(23) \quad \int_{-1}^{+1} [P_m^\mu(x)]^2 dx = N_\vartheta^2, \quad x = \cos \vartheta,$$

und

$$(23a) \quad \int_0^{2\pi} e^{i\mu\varphi} e^{-i\mu'\varphi} d\varphi = N_\varphi^2 = 2\pi.$$

Die Orthogonalitäts-Bedingungen verlangen [vgl. (15a) in § 5, wo nunmehr die einfachen Indizes n und m durch die Doppelindizes m, μ und m', μ' zu ersetzen sind]:

$$\int \psi_{m, \mu} \psi_{m', \mu'}^* d\sigma = 0,$$

außer wenn $\mu = \mu'$ und gleichzeitig $m = m'$ ist. Für $\mu \neq \mu'$ ist diese Gleichung vermöge des Integrals über φ erfüllt; für $\mu = \mu'$ verlangt sie:

$$(24) \quad \int_{-1}^{+1} P_m^\mu(x) P_{m'}^\mu(x) dx = 0, \quad m \neq m'.$$

Es sei ausdrücklich betont, daß wir diese Gleichung hier nicht durch besondere Rechnungen mit Kugelfunktionen zu beweisen brauchen, sondern daß sie bereits aus dem allgemeinen Satz des vorigen § über die Orthogonalität der Eigenfunktionen folgt.

Zur Berechnung des Normierungsfaktors N_ϑ müssen wir eine formelmäßige Darstellung der P_m^μ haben. Für unsere Zwecke eignet sich am besten die folgende:

$$(25) \quad P_m^0(x) = P_m(x) = \frac{1}{2^m m!} \frac{d^m}{dx^m} (x^2 - 1)^m,$$

woraus nach (12) in § 2 folgt:

$$(25a) \quad P_m^\mu(x) = \frac{(1-x^2)^{\mu/2}}{2^m m!} \frac{d^{m+\mu}}{dx^{m+\mu}} (x^2 - 1)^m.$$

Daß (25) der Normierungs-Bedingung (12a) in § 2 genügt, ist unmittelbar ersichtlich; aber wir müssen auch zeigen, daß (25) die Differentialgleichung (2) in § 2 befriedigt, welche für $y = P_m$ in den jetzigen Bezeichnungen lautet:

$$(26b) \quad (1-x^2)y'' - 2xy' + m(m+1)y = 0.$$

Man setze, ähnlich wie in (16a), $u = (x^2 - 1)^m$; durch einmalige Differentiation erhält man

$$(x^2 - 1)u' = 2mxu$$

und durch fortgesetzte $(m + 1)$ -malige Differentiation

$$\begin{aligned} (x^2 - 1)u^{(m+2)} + 2(m+1)xu^{(m+1)} + m(m+1)u^{(m)} \\ = 2mxu^{(m+1)} + 2m(m+1)u^{(m)}. \end{aligned}$$

Zieht man zusammen und schreibt nach (25) $u^{(m)} = y$, so entsteht in der Tat (26b).

Um nun das in (23) vorkommende Integral, d. h. das Quadrat unseres Normierungsfaktors $N_{\frac{2}{3}}$ zu berechnen, bilden wir nach (25a)

$$(27) \quad N_{\frac{2}{3}}^2 = \frac{1}{2^2 m (m!)^2} \int_{-1}^{+1} G_{m+\mu} \frac{d^{m+\mu}}{dx^{m+\mu}} (x^2 - 1)^m dx.$$

Hier hat G die Bedeutung

$$G_{m+\mu} = (1 - x^2)^\mu \frac{d^{m+\mu}}{dx^{m+\mu}} (x^2 - 1)^m;$$

das höchste Glied in G ist $ax^{m+\mu}$ mit

$$(28) \quad a = (-1)^\mu 2m(2m-1)\dots(m-\mu+1) = (-1)^\mu \frac{(2m)!}{(m-\mu)!}.$$

Durch fortgesetzte partielle Integration entsteht aus (27) (die vorhandenen Faktoren $1 \pm x$ reichen gerade aus, um das Verschwinden der Glieder ohne Integralzeichen zu sichern):

$$(27a) \quad N_{\frac{2}{3}}^2 = (-1)^{m+\mu} \frac{(m+\mu)! a}{2^2 m (m!)^2} \int_{-1}^{+1} (x^2 - 1)^m dx.$$

Nun genügt

$$\begin{aligned} q_m &= \int_{-1}^{+1} (x^2 - 1)^m dx = \int_{-1}^{+1} (x^2 - 1)^{m-1} x^2 dx - \int_{-1}^{+1} (x^2 - 1)^{m-1} dx \\ &= \frac{1}{2m} \int_{-1}^{+1} x \frac{d}{dx} (x^2 - 1)^m dx - q_{m-1} = -\frac{1}{2m} q_m - q_{m-1} \end{aligned}$$

der folgenden Rekursionsformel:

$$q_m = -\frac{2m}{2m+1} q_{m-1}.$$

Aus ihr folgt wegen $q_0 = 2$

$$(29) \quad \begin{cases} q_m = (-1)^m \frac{2m(2m-2)(2m-4)\dots 2}{(2m+1)(2m-1)(2m-3)\dots 3} \cdot 2 \\ = (-1)^m 2 \cdot \frac{(2^m m!)^2}{(2m+1)!} \end{cases}$$

somit aus (27a) und (28)

$$(30) \quad N_{\frac{2}{3}}^2 = \frac{2}{2m+1} \frac{(m+\mu)!}{(m-\mu)!};$$

insbesondere ergibt sich für $\mu = 0$ die sehr bekannte Formel

$$(30a) \quad N_{\mathcal{J}}^2 = \frac{2}{2m+1}.$$

Der gesamte Normierungsfaktor, der gleich dem Produkt von N_{φ} und $N_{\mathcal{J}}$ ist und mit $N_{m,\mu}$ bezeichnet werden soll, wird nach Gl. (30) und (23a) gegeben durch

$$(31) \quad N_{m,\mu}^2 = \frac{4\pi}{2m+1} \frac{(m+\mu)!}{(m-\mu)!}.$$

Wir kommen nun zu den Intensitäts- und Polarisationsfragen beim Rotator. Die Grundlage bilden wieder die Matrizelemente der Koordinaten, und zwar der rechtwinkligen Koordinaten (20). Wir müßten diese jetzt konsequenterweise mit vier Indizes schreiben:

$$\xi_{m\mu, m'\mu'} \quad \text{und} \quad (\xi + j\eta)_{m\mu, m'\mu'}.$$

Wir zeigen aber leicht, daß die ersten bzw. die letzteren nur dann von Null verschieden sind, wenn

$$(32) \quad \mu' = \mu \quad \text{bzw.} \quad \mu' = \mu \pm 1,$$

so daß wir nach Einsetzen des betreffenden Wertes von μ' die Schreibweise abkürzen können in

$$(32a) \quad \xi_{m\mu} \dots (\mu' = \mu) \quad \text{und} \quad (\xi + j\eta)_{m\mu} \dots (\mu' = \mu \pm 1),$$

wobei den beiden Vorzeichen von j die beiden Werte $\mu' = \mu \pm 1$ zugeordnet werden können.

Der Beweis von (32) liegt darin, daß die Matrizelemente für ξ bzw. $\xi + j\eta$ folgende nach φ genommenen Integrale enthalten:

$$\int_0^{2\pi} e^{\pm i(\mu - \mu')\varphi} d\varphi \quad \text{bzw.} \quad \int_0^{2\pi} e^{j\varphi} e^{\pm i(\mu - \mu')\varphi} d\varphi.$$

Sie verschwinden nur dann nicht und sind gleich 2π , wenn

$$\mu - \mu' = 0 \quad \text{bzw.} \quad \mu - \mu' = \pm 1,$$

womit die „Auswahlregel“ (32) bewiesen ist.

Wir haben damit aber gleichzeitig eine „Polarisationsregel“ gewonnen: Der Fall $\mu' = \mu$ entspricht einer Schwingung parallel zur ξ -Achse (einem variablen elektrischen Moment M von dieser Richtung, vgl. § 5), der Fall $\mu' = \mu \pm 1$ bedeutet eine zirkuläre, rechts oder links polarisierte Schwingung in der ξ, η -Ebene (entsprechend einem nur der Richtung, nicht der Größe nach veränderlichen elektrischen Moment in dieser Ebene). Indessen ist zu bemerken, daß die ξ -Achse empirisch nur dann von anderen Richtungen zu unterscheiden ist, wenn sie physikalisch, z. B. durch ein Magnetfeld, ausgezeichnet ist.

Unsere Polarisationsregel käme daher nur beim Zeeman-Effekt zur Geltung, der aber beim Rotator des zweiatomigen Moleküls, wie er in den Bandenspektren realisiert ist, so klein wird, daß er bisher nicht beobachtet wurde. Im übrigen ist unsere jetzige Polarisationsregel mit derjenigen beim normalen Zeeman-Effekt des Elektrons (Kap. 5, § 7, S. 394) identisch. Vgl. auch die wellenmechanische Behandlung des Zeeman-Effekts in § 10.

Wir kommen zur Auswahlregel der m und zeigen, daß diese lautet:

$$(33) \quad m' = m \pm 1.$$

Dazu müssen wir die Größen $\xi_{m,m'}$ und $(\xi + j\eta)_{m,m'}$ wirklich ausrechnen.

Indem wir die Integrale nach ϑ durch 2π ersetzen, erhalten wir nach (20) und (21):

$$(33a) \quad N_{m,u} N_{m',u} \xi_{m,m'} = 2\pi a J, \quad N_{m,u} N_{m',u \pm 1} (\xi + j\eta)_{m,m'} = 2\pi a K,$$

$$(33b) \quad \begin{cases} J = \int_0^\pi \cos \vartheta P_m^u(\cos \vartheta) P_{m'}^u(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta, \\ K = \int_0^\pi \sin \vartheta P_m^u(\cos \vartheta) P_{m'}^{u \pm 1}(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta. \end{cases}$$

In J und K führen wir die Variable $x = \cos \vartheta$ ein und beachten, daß nach (25a) die P_m^u gleich sind $(1-x^2)^{u/2}$ multipliziert mit einem Polynom $(m-u)$ -ten Grades von x , das wir \mathfrak{P}_{m-u}^u nennen wollen¹⁾; ferner führen wir zwei Polynome F und G ein, deren Grad durch ihren unteren Index angezeigt wird. Wir setzen nämlich:

$$(34) \quad \begin{cases} P_m^u(\cos \vartheta) = (1-x^2)^{u/2} \mathfrak{P}_{m-u}^u(x), \\ \sin \vartheta P_{m'}^{u \pm 1}(\cos \vartheta) = (1-x^2)^{u/2} (1-x^2)^{1/2 \pm 1/2} \mathfrak{P}_{m'-u \mp 1}^{u \pm 1}(x), \\ F_{m'-u+1} = x \mathfrak{P}_{m'-u}^u, \quad G_{m'-u+1} = (1-x^2)^{1/2 \pm 1/2} \mathfrak{P}_{m'-u \mp 1}^{u \pm 1}. \end{cases}$$

Dann schreibt sich

$$(35) \quad J = \int_{-1}^{+1} F \mathfrak{P}_{m-u}^u (1-x^2)^u dx, \quad K = \int_{-1}^{+1} G \mathfrak{P}_{m-u}^u (1-x^2)^u dx.$$

Die etwas künstliche Definition von G in (34) hat ihren Grund darin, daß wir im Integral K den Faktor $1-x^2$ in solcher Potenz explizite abspalten mußten, wie sie durch den oberen Index des danebenstehenden \mathfrak{P} angegeben wird.

¹⁾ Ähnlich wie E. Heine, Handb. d. Kugelfunktionen, Kap. 4, § 46.

Man kann nun genau wie unter A bei Gl. (6) schließen: Man setze F und G statt aus den aufeinanderfolgenden Potenzen von x aus den Polynomen \mathfrak{P} zusammen:

$$(35a) \quad F = \sum_0^{m'-\mu+1} c_v \mathfrak{P}_v^\mu, \quad G = \sum_0^{m'-\mu+1} d_v \mathfrak{P}_v^\mu,$$

und nehme an:

$$m > m'.$$

Einsetzen von (35a) in (35) zeigt wegen der Orthogonalitäts-Bedingung (24), daß $J = K = 0$ wird, es sei denn, daß

$$m' = m - 1$$

ist. Hiermit ist der eine Teil unserer Auswahlregel (33) bewiesen. Gleichzeitig hat man wegen der Normierungs-Bedingung (23)

$$J = \frac{c_{m-\mu}}{2\pi} N_{m,\mu}^2, \quad K = \frac{d_{m-\mu}}{2\pi} \cdot N_{m,\mu}^2$$

und daher nach (33a):

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_{m,m-1} = a \frac{N_{m,\mu}}{N_{m-1,\mu}} c_{m-\mu}, \\ (\xi + j\eta)_{m,m-1} = a \frac{N_{m,\mu}}{N_{m-1,\mu \pm 1}} d_{m-\mu}. \end{array} \right.$$

Aus (34) und (35a) folgt aber, wenn $p_{m,\mu}$ den Koeffizienten der höchsten Potenz in $\mathfrak{P}_{m-\mu}^\mu$ bezeichnet, nämlich zufolge (25a), die Zahl

$$(36a) \quad \left\{ \begin{array}{l} p_{m,\mu} = \frac{(2m)!}{2^m m! (m-\mu)!} \\ c_{m-\mu} = \frac{p_{m-1,\mu}}{p_{m,\mu}} = \frac{m-\mu}{2m-1}, \\ d_{m-\mu} = \mp \frac{p_{m-1,\mu \pm 1}}{p_{m,\mu}} = \begin{cases} -\frac{(m-\mu-1)(m-\mu)}{2m-1}, \\ +\frac{1}{2m-1}. \end{cases} \end{array} \right.$$

Setzt man aus (36a) und (31) in (36) ein, so berechnet sich:

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_{m,m-1} = a \sqrt{\frac{(m+\mu)(m-\mu)}{(2m+1)(2m-1)}} \cdots (\mu' = \mu), \\ (\xi + j\eta)_{m,m-1} = -a \sqrt{\frac{(m-\mu-1)(m-\mu)}{(2m+1)(2m-1)}} \cdots (\mu' = \mu+1), \\ (\xi + j\eta)_{m,m-1} = a \sqrt{\frac{(m+\mu-1)(m+\mu)}{(2m+1)(2m-1)}} \cdots (\mu' = \mu-1). \end{array} \right.$$

Bei der umgekehrten Annahme

$$m < m'$$

findet man als Bedingung des Nicht-Verschwindens von J und K durch Vertauschung von m und m' als anderen Teil unserer Auswahlregel (33):

$$m' = m + 1.$$

Die Ausdrücke (37) ändern sich dabei so ab, daß m , $m + 1$ an die Stelle von $m - 1$, m tritt.

Um die Bauart der Formeln (37) verständlich zu machen, wollen wir in Analogie zu Kap. 8, S. 580 die fraglichen Übergänge in „gleichsinnige“, „gegensinnige“ und „neutrale“ einteilen. Ein Übergang soll gleichsinnig heißen, wenn beide Zahlen m und μ sich im gleichen Sinne ändern, also z. B. $m \rightarrow m - 1$ und $\mu \rightarrow \mu - 1$; sie sollen gegensinnig heißen, wenn sich beide im entgegengesetzten Sinne ändern, z. B. $m \rightarrow m - 1$ und $\mu \rightarrow \mu + 1$; ein neutraler Übergang wird vorliegen, wenn μ ungeändert bleibt. Die Übergänge $m \rightarrow m - 1$ in (37) sind dann der Reihe nach: neutral, gegensinnig und gleichsinnig. Die gleichsinnigen Übergänge sind, ebenso wie in Kap. 8, S. 580, „stark“, die gegensinnigen „schwach“, die neutralen „mittelstark“. In unseren Formeln (37) kommt dies dadurch zum Ausdruck, daß bei dem starken Übergang (dritte Zeile) $+\mu, +\mu$, bei dem schwachen (zweite Zeile) $-\mu, -\mu$, bei dem mittelstarken (erste Zeile) $+\mu, -\mu$ unter der Wurzel steht.

Da die einzelnen μ -Komponenten wegen unzulänglicher Aufspaltbarkeit (vgl. oben) uns nicht interessieren, werden wir über alle μ summieren, von $\mu = -m^1$ bis $\mu = +m$, und zwar die Intensitäten, nicht die Amplituden, mit Rücksicht darauf, daß ja die durch μ unterschiedenen Eigenzustände unter sich inkohärent gedacht werden müssen. Wir summieren also das Quadrat von ξ bzw. die Norm von $\xi + j\eta$. Nach der Formel

$$(38) \quad \sum_{-m}^{+m} \mu^2 = \frac{m}{3} (m + 1)(2m + 1)$$

¹⁾ Die Rechnung mit negativem μ bedeutet nichts anderes, als daß $e^{-i\mu\varphi}$ gleichberechtigt neben $e^{+i\mu\varphi}$ zu berücksichtigen ist. Auch später wird uns die vereinfachende Aufzählung mit negativem μ von Nutzen sein.

erhalten wir aus (37)

$$(38a) \quad \sum \xi^2 = a^2 \sum_{-m}^{+m} \frac{m^2 - \mu^2}{(2m+1)(2m-1)} = \frac{a^2}{3} m$$

und, übereinstimmend aus beiden Formeln (37) für $\xi + j\eta$, da offenbar $\sum_{-m}^{+m} \mu = 0$ ist:

$$(38b) \quad \sum |\xi + j\eta|^2 = a^2 \sum_{-m}^{+m} \frac{m(m-1) + \mu^2}{(2m+1)(2m-1)} = \frac{2a^2}{3} m.$$

Die Summe¹⁾ von (38a, b) liefert:

$$(39) \quad \frac{1}{a^2} J = m,$$

J ist die gesamte Intensität, die beim Übergang $m \rightarrow m-1$, also in einer bestimmten Linie des Spektrums unseres Rotators, beobachtet wird. In gleicher Weise würden wir für den Übergang $m+1 \rightarrow m$, der zu einer anderen Linie des Spektrums Anlaß gibt, erhalten:

$$(39a) \quad \frac{1}{a^2} J = m+1.$$

Die Summe von (39) und (39a) liefert $2m+1$. $2m+1$ ist das „Gewicht“ des Zustandes m (vgl. Kap. 8, S. 651), d. h. die Anzahl der verschiedenen Zustände ($\mu = -m$ bis $\mu = +m$), die zum gleichen m gehören; dafür können wir auch sagen: die Anzahl der verschiedenen Kugelflächenfunktionen (vgl. § 2, S. 15) vom gleichen unteren Index m . Das Auftreten des Gewichtes $2m+1$ in der Intensitäts-Summe aller Übergänge, die zum Zustand m führen oder von ihm ausgehen, ist in Übereinstimmung mit den Summenregeln von Burger und Dorgelo (Kap. 8, § 5). Unsere Formeln (39) bzw. (39a) sind von Fowler²⁾ für den etwas allgemeineren Fall des Rotations-Schwingungs-Spektrums korrespondenzmäßig abgeleitet und von Hönl und London³⁾ auf die Bandenspektren mit Nullzweig erweitert worden, während sich unsere Behandlung auf

¹⁾ Daß wir dabei (38b) einfach und nicht doppelt rechnen, wie es nach (37) wegen der beiden Übergangs-Möglichkeiten $\mu+1 \rightarrow \mu$ und $\mu-1 \rightarrow \mu$ naheliegen könnte, hat seinen Grund darin, daß von den beiden zirkularen Schwingungen in der $\xi\eta$ -Ebene jeweils nur die halbe Intensität wahrgenommen wird, wenn z. B. die Visierlinie in der $\xi\eta$ -Ebene liegt.

²⁾ R. H. Fowler, Phil. Mag. 49, 1272 (1925).

³⁾ H. Hönl und F. London, Zeitschr. f. Phys. 33, 803 (1923).

den Fall des reinen Rotations-Spektrums (Kap. 9, S. 708) beschränkt. Wir bemerken hier abermals, daß unsere wellenmechanische Behandlung ein korrespondenzmäßiges Zurückgreifen auf die klassische Theorie auch bei den Intensitätsfragen überflüssig macht.

Hier würde sich naturgemäß der oscillierende Rotator anschließen, dessen Eigenwerte wir in § 3, D untersucht haben, und dessen Spektrum den Typus der eben genannten Rotations-Schwingungs-Spektren bildet. Aber die Untersuchung seiner Intensitäts-Verhältnisse würde nur wenig von den Verhältnissen beim starren Oscillator abweichen, so daß wir uns begnügen können, auf die einschlägige Darstellung von Fues¹⁾ zu verweisen.

§ 7.

Das Kepler-Problem.

Wir kommen nun zu dem zentralen Problem der Wellenmechanik, dem Problem des Wasserstoff-Atoms. Dieses bildete den Prüfstein der wellenmechanischen Methode in der ersten Arbeit Schrödingers vom Jahre 1926. Bei ihrem Vergleich mit der gleichzeitigen Behandlung des Wasserstoff-Atoms durch Pauli²⁾ nach quantenmechanischer Methode zeigt sich recht deutlich die Überlegenheit der Wellenmechanik in Hinsicht auf mathematische Leichtigkeit und Übersichtlichkeit. Wir hoffen, im folgenden diese Übersichtlichkeit noch etwas steigern zu können.

A. Eigenwerte und Eigenfunktionen, diskretes und kontinuierliches Spektrum.

Die potentielle Energie zwischen einem Elektron und einem Z -fach geladenen Kern ist in der üblichen Normierung ($V = 0$ für $r = \infty$):

$$V = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Die Wellengleichung (11) aus § 1 wird also bei entsprechender Normierung von E :

$$(1) \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0.$$

¹⁾ E. Fues, Ann. d. Phys. **81**, 281 (1926).

²⁾ W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **36**, 336 (1926).

Wir behandeln sie in den räumlichen Polarkoordinaten r, ϑ, φ und setzen die Lösung an in der Form

$$(2) \quad \psi = R P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}.$$

R ist eine Funktion von r allein. Als unteren Index der Kugelfunktion P haben wir aus Gründen der spektroskopischen Systematik l gewählt (statt n in § 2 und m in § 6). l muß eine ganze Zahl ≥ 0 und m ebenfalls ganzzahlig sein, damit (2) eine Eigenfunktion darstellt, vgl. § 2. Benutzen wir die Differentialgleichung der Kugelfunktionen in der Form (1b), § 2 mit dem Eigenwert λ aus Gl. (11), § 2 und entnehmen den Ausdruck von $\Delta \psi$ aus Gl. (1) daselbst, so ergibt sich für R die Differentialgleichung

$$(3) \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right) R = 0$$

mit den Abkürzungen

$$(3a) \quad A = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E, \quad B = \frac{4\pi^2 m}{h^2} Z e^2, \quad C = -l(l+1).$$

Wir unterscheiden die beiden Fälle

$$E < 0 \quad \text{und} \quad E > 0.$$

a) $E < 0$, entsprechend den Ellipsen-Bahnen der früheren Theorie.

Wir setzen, um zugleich dem Vorzeichen und der Dimension von A Rechnung zu tragen:

$$(4) \quad A = -\frac{1}{r_0^2}$$

und bestimmen das asymptotische Verhalten von R , indem wir in (3) alle Glieder mit $1/r$ und $1/r^2$ streichen. Wir erhalten

$$\frac{d^2 R}{dr^2} = \frac{R}{r_0^2}, \quad R = e^{\pm r/r_0}.$$

Von diesen beiden asymptotischen Lösungen können wir nur die im Unendlichen verschwindende brauchen. Wir führen die dimensionslose Größe ein

$$(4a) \quad \varrho = 2 \frac{r}{r_0} = 2 \sqrt{-A} r, \quad 0 \leq \varrho \leq \infty,$$

schreiben also unsere asymptotische Lösung

$$R = e^{-\varrho/2}.$$

Dementsprechend machen wir allgemein den Ansatz

$$(5) \quad R = e^{-\varrho^2} \cdot v.$$

Gl. (3) multiplizieren wir mit $r_0^2/4$ und schreiben sie in ϱ um (Striche bedeuten weiterhin Differentiationen nach ϱ):

$$(6) \quad R'' + \frac{2}{\varrho} R' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{-A}} \frac{1}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right) R = 0.$$

Aus (5) berechnen wir

$$R' = e^{-\varrho^2} (v' - \frac{1}{2} v), \quad R'' = e^{-\varrho^2} (v'' - v' + \frac{1}{4} v).$$

Einsetzen in (6) liefert die Differentialgleichung für v :

$$(7) \quad v'' + \left(\frac{2}{\varrho} - 1 \right) v' + \left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1 \right) \frac{1}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right] v = 0.$$

Der einzige, im Endlichen gelegene singuläre Punkt dieser Gleichung ist der Grenzpunkt $\varrho = 0$; er ist nach dem Kriterium (5) in § 2 außerwesentlich singulär. Wir machen daher den Ansatz

$$(7a) \quad v = \varrho^\gamma w, \quad w = \sum_{\nu=0, 1, 2, \dots} a_\nu \varrho^\nu.$$

Um den charakteristischen Exponenten γ zu finden, setzen wir (7a) in (7) ein und suchen den Faktor von $a_0 \varrho^{\gamma-2}$ auf. Er wird

$$(7b) \quad \gamma(\gamma-1) + 2\gamma - l(l+1) = \gamma(\gamma+1) - l(l+1).$$

Gleich Null gesetzt, liefert er die beiden Werte $\gamma = l$ und $\gamma = -l-1$, von denen wir aber nur den ersten brauchen können, wenn anders unsere Lösung eine Eigenfunktion des Problems sein soll. Wir ersetzen also (7a) durch

$$(7c) \quad v = \varrho^l w = \sum_{\nu=0, 1, 2, \dots} a_\nu \varrho^{\nu+l}.$$

Beim Eintragen in (7) müssen die Faktoren aller Potenzen von ϱ verschwinden. Dies liefert eine Rekursionsformel für die Koeffizienten a_ν , und zwar eine zweigliedrige. Wir erhalten nämlich aus dem Faktor von $\varrho^{\nu+l-1}$:

$$(8) \quad \begin{cases} \{(v+l+1)(v+l) + 2(v+l+1) - l(l+1)\} a_{\nu+1} \\ = \left\{ v+l+1 - \frac{B}{\sqrt{-A}} \right\} a_\nu. \end{cases}$$

Wir wollen nun erreichen, daß w ein Polynom wird, daß also die Reihe (7c) abbricht, sagen wir für

$$(9) \quad \nu = n_r,$$

wobei die Bezeichnung n_r auf „radiale Quantenzahl“ hinweisen möge. Wir erreichen dies, wenn wir in (8) den Faktor von a_ν für $\nu = n_r$ zu Null machen, indem wir setzen

$$(9a) \quad \frac{B}{\sqrt{-A}} = n_r + l + 1 = n,$$

worauf ersichtlich alle folgenden Koeffizienten a_ν für $\nu > n_r$ verschwinden. Die Bezeichnung n soll auf „Hauptquantenzahl“ hindeuten. Aus (9a) folgt jetzt durch Quadrieren

$$-\frac{B^2}{A} = n^2.$$

Dies ist aber nach der Bedeutung von A und B in (3a) der Balmerische Term, einschließlich der richtigen Definition der Rydberg-Konstanten $2\pi^2 m e^4 / h^3$:

$$(10) \quad E = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2 n^2}.$$

Somit ist das diskrete Spektrum des Wasserstoff-Eigenwert-Problems gefunden.

Zunächst einige Bemerkungen über die prinzipielle Bedeutung der Definition unserer neuen Quantenzahl l . n , die alte Hauptquantenzahl, setzt sich nach Gl. (9a) aus zwei ganzen positiven Zahlen n_r und l zusammen, die beide alle Werte zwischen Null und Unendlich durchlaufen können; n_r entspricht, wie schon erwähnt, dem „radialen Quantum“, l ist unser jetziges „azimutales Quantum“, so zwar, daß $l + 1$ der früheren Zahl k gleich wird. Für k liefert die Wellenmechanik demnach alle positiven ganzen Zahlen mit Ausschluß der Null. Deuten wir k im Sinne der alten Bahnvorstellungen, so heißt dies, daß die „Pendelbahnen“ $k = 0$, bei denen das Elektron dem Kern beliebig nahe kommen würde, in der neuen Theorie ganz automatisch, als nicht mit den „Randbedingungen“ verträglich, ausgeschaltet werden. Für die alte Quantentheorie war die Begründung des Verbots $k = 0$ ein im Grunde unlösbares Problem¹⁾, denn der Ausschluß der Pendelbahnen beim relativistischen Kepler-Problem und beim Stark-Effekt führte nach dem Adiabatenprinzip (vgl. Kap. 5, S. 405) zu Schwierigkeiten beim Zeeman-Effekt, wo die entsprechenden Bahnen konsequenterweise nicht auszuschließen sind. Besondere Unstimmigkeiten ergaben

¹⁾ Man vergleiche hierzu besonders die Ausführungen von W. Pauli im Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) **23**, vor allem S. 159ff. und 164.

sich im Falle der gekreuzten elektrischen und magnetischen Felder. Die Wellenmechanik löst diese Schwierigkeiten auf die einfachste Weise dadurch, daß sie Zustände, die Pendelbahnen entsprechen würden, gar nicht liefert, sie treten nicht in den Kreis der Betrachtung, können also mit dem Adiabatenprinzip auch nicht kollidieren. Es kann auch darauf verwiesen werden, daß eine sachgemäße Darstellung des beim anomalen Zeeman-Effekt vorliegenden Tatbestandes uns schon in Kap. 8 zu einer Maßnahme zwang, welche der durch die Wellenmechanik begründeten Einführung von $l = k - 1$ genau entspricht¹⁾.

Ferner sehen wir, daß das Kepler-Problem im Sinne der Definition von S. 21 entartet ist; es gehören nämlich zum Eigenwert mit der Quantenzahl n alle Eigenfunktionen

$$\psi = R_{n_r}(q_n) P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi},$$

wenn wir für den Augenblick den Grad von R durch den unteren Index n_r andeuten. Nun sind die Quantenzahlen n, l, m durch folgende Beziehungen aneinander gebunden:

$$l \leq n - 1, \quad |m| \leq l,$$

wie aus der Definition der P_l^m und aus Gl. (9a) unmittelbar zu sehen ist; n_r wird nach (9a) durch l bestimmt, wenn n bekannt ist. Wir haben also zu einem und demselben n die Zahl von

$$(10a) \quad \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} m = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Eigenfunktionen, d. h. jeder Eigenwert ist $(n^2 - 1)$ -fach entartet.

Wir wünschen die zu den Eigenwerten (10) gehörigen Eigenfunktionen näher zu studieren. Ihr radialer Bestandteil ist nach (5) und (7c)

$$R = q^l \cdot w \cdot e^{-q/2},$$

wo w ein Polynom vom Grade n_r ist. Obwohl dasselbe durch die Rekursionsformel (8) vollständig (bis auf eine multiplikative Kon-

¹⁾ Wir definierten nämlich S. 587, Gl. (5): $j_a = k - 1$, und sahen S. 622, Gl. (13), daß die Landésche g -Formel, wenn anders die Symmetrie ihres Aufbaues nicht zerstört werden soll, die Benutzung dieses j_a an Stelle des k erfordert. Natürlich werden wir in Zukunft die wenig glückliche Bezeichnung j_a fallen lassen und dafür l schreiben.

stante) bestimmt ist, wollen wir die Differentialgleichung für w aufstellen. Wir berechnen zu dem Zwecke aus (7c)

$$v' = \varrho^l \left(w' + \frac{l}{\varrho} w \right), \quad v'' = \varrho^l \left(w'' + \frac{2lw'}{\varrho} + \frac{l(l-1)}{\varrho^2} w \right)$$

und erhalten durch Einsetzen in (7) nach einfachen Reduktionen mit Rücksicht auf (9a):

$$(11) \quad \varrho w'' + [2(l+1) - \varrho] w' + (n-l-1) w = 0.$$

Diese Gleichung ist uns bereits in § 3, Gl. (21b) begegnet. Wie wir dort nachrechneten, entsteht sie durch wiederholte Differentiation aus der Differentialgleichung des „ k -ten Laguerreschen Polynoms“

$$(12) \quad x y'' + (1-x) y' + k y = 0.$$

Bezeichnet man nämlich den i -ten Differentialquotienten von y mit w , so gilt:

$$(12a) \quad x w'' + (i+1-x) w' + (k-i) w = 0.$$

Der Vergleich mit (11) zeigt, daß in unserem Falle

$$i = 2l + 1, \quad k = n + l, \quad x = \varrho.$$

Indem wir wie üblich die Laguerreschen Polynome mit L bezeichnen, durch den unteren Index ihren Grad und durch den oberen Index die Häufigkeit der Differentiation andeuten, schreiben wir

$$(13) \quad w = L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho), \quad R = \varrho^l \cdot L_{n+l}^{(2l+1)} \cdot e^{-\varrho/2} / N_r.$$

N_r bedeutet einen Normierungsfaktor, den wir alsbald berechnen werden. Der Grad von w wird hiernach

$$n + l - (2l + 1) = n - l - 1 = n_r,$$

in Übereinstimmung mit (9) und (9a).

Zunächst wollen wir eine für unsere Zwecke bequeme Darstellung der Laguerreschen Polynome ableiten. Wir behaupten, wenn wir den Grad wieder mit k bezeichnen:

$$(14) \quad L_k(x) = e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x}).$$

Zum Beweise setzen wir

$$u = x^k e^{-x}.$$

Durch einmalige Differentiation nach x entsteht

$$x u' = (k - x) u,$$

und hieraus durch $(k+1)$ -malige Differentiation unter Anwendung der Produktregel

$$(14a) \quad x u^{(k+2)} + (k+1) u^{(k+1)} = (k-x) u^{(k+1)} - (k+1) u^{(k)}.$$

Setzen wir jetzt $L_k = y$ und im Anschluß an (14) $u^{(k)} = y e^{-x}$ und berechnen

$$u^{(k+1)} = (y' - y) e^{-x}, \quad u^{(k+2)} = (y'' - 2y' + y) u e^{-x},$$

so entsteht durch Eintragen in (14a)

$$x(y'' - 2y' + y) + (k+1)(y' - y) = (k-x)(y' - y) - (k+1)y,$$

und dies ist in der Tat mit (12) identisch.

Die entsprechende Darstellung für unser Polynom w lautet nach (13)

$$(15) \quad w = \frac{d^{2l+1}}{d\varrho^{2l+1}} \left(e^\varrho \frac{d^{n+l}}{d\varrho^{n+l}} (\varrho^{n+l} e^{-\varrho}) \right).$$

Wir schreiben nun die Orthogonalitäts-Bedingung für irgend zwei Eigenfunktionen ψ_{nlm} und $\psi_{n'l'm'}$ nach § 5, Gl. (15a) an:

$$\int \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'}^* d\tau = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{außer, wenn gleichzeitig } n = n', l = l' \\ \text{und } m = m' \text{ ist.} \end{array} \right.$$

Da diese Forderung nach dem vorigen § unter B bereits durch den φ - und ϑ -Bestandteil der ψ erfüllt wird, sofern nicht gleichzeitig $m = m'$ und $l = l'$ ist, so haben wir, um die hinzukommende Bedingung für den r -Bestandteil zu finden, $m' = m$ und $l' = l$ zu setzen. Es ergibt sich (R ist reell definiert) als radiale Orthogonalitäts-Bedingung:

$$(16) \quad \int R_{nlm} R_{n'l'm} r^2 dr = 0, \quad n' \neq n.$$

Schließlich entsteht für $n' = n$, $l' = l$ und $m' = m$ aus Gl. (15b) in § 5 eine Normierungs-Bedingung für die Funktionen R . Sie lautet mit Rücksicht auf die vorstehende Darstellung (13) und auf die abgeänderte Bezeichnung der Quantenzahlen:

$$(17) \quad \left(\frac{r_0}{2} \right)^3 J = N_r^2,$$

$$(17a) \quad J = \int_0^\infty \varrho^{2(l+1)} e^{-\varrho} [L_{n+l}^{(2l+1)}(\varrho)]^2 d\varrho.$$

(17) bestimmt den Normierungsfaktor N_r ; der Faktor $\left(\frac{r_0}{2} \right)^3$, der aus dem Übergang (4a) von r zu ϱ hervorgeht, rührt daher, daß unsere Normierungs-Bedingung sich auf die Variable r bezieht, daß wir aber unser Integral J offenbar in der Variablen ϱ auszuführen haben werden.

Zur Ausrechnung von J drücken wir einen der beiden Faktoren L als Differentialquotienten aus und fassen den anderen mit der Potenz von q zu einer ganzen Funktion G zusammen:

$$J = \int_0^{\infty} G_{n+l+1} \cdot e^{-q} \cdot \frac{d^{2l+1} L_{n+l}}{d q^{2l+1}} dq,$$

$$(17b) \quad G_{n+l+1} = q^{2(l+1)} L_{n+l}^{(2l+1)} = a q^{n+l+1} + b q^{n+l} + \dots$$

Indem wir $(2l+1)$ -mal partiell integrieren und wieder nur die höchsten Potenzen in q hinschreiben, erhalten wir (für das Verschwinden der Glieder ohne Integralzeichen sorgen die Faktoren e^{-q} und $q^{2(l+1)}$)

$$J = \int_0^{\infty} \{a q^{n+l+1} + b q^{n+l} - a(2l+1)(n+l+1) q^{n+l} + \dots\} e^{-q} L_{n+l},$$

also, wenn wir für L_{n+l} die Darstellung (14) benutzen:

$$J = \int_0^{\infty} \{a q^{n+l+1} + [b - a(2l+1)(n+l+1)] q^{n+l} + \dots\} \frac{d^{n+l}}{d q^{n+l}} (q^{n+l} e^{-q}) dq.$$

Indem wir jetzt noch $(n+l)$ -mal partiell integrieren, entsteht

$$(17c) \quad \begin{cases} (-1)^{n+l} J = a(n+l+1)! \int_0^{\infty} q^{n+l+1} e^{-q} dq \\ + \{b - a(2l+1)(n+l+1)\} (n+l)! \int_0^{\infty} q^{n+l} e^{-q} dq, \end{cases}$$

während alle folgenden Glieder der Entwicklung bei der partiellen Integration verschwinden. (17c) ist gleichbedeutend mit

$$(17d) \quad J = a[(n+l+1)!]^2 + \{b - a(2l+1)(n+l+1)\} [(n+l)!]^2.$$

Die Werte von a und b sind nach (17b) und (14)

$$a = (-1)^{n+l} \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}, \quad b = (-1)^{n+l-1} (n+l) \frac{(n+l)!}{(n-l-2)!}.$$

Setzt man in (17d) ein, so entsteht

$$(18) \quad J = \frac{2n[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!}.$$

Hiermit ist auch der Normierungsfaktor N_r bestimmt. Denn nach (17) gilt

$$(18a) \quad \frac{1}{N_r^2} = \left(\frac{2}{r_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}.$$

b) $E > 0$, entsprechend den Hyperbelbahnen der früheren Theorie.

Wir setzen jetzt

$$(19) \quad A = + \frac{1}{r_0^2}$$

und haben nach (3) asymptotisch

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{R}{r_0^2} = 0, \quad R = e^{\pm ir/r_0}.$$

Eine Auswahl zwischen diesen beiden Lösungen ist nicht zu treffen, da keine von beiden für $r = \infty$ unendlich wird (sie verschwinden sogar beide, wie eine genauere Abschätzung lehren wird). Hierin zeigt sich bereits die größere Mannigfaltigkeit der Lösungen gegenüber dem Falle a), die sich in dem Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums auswirkt. Wir setzen nun, analog zu a):

$$(20) \quad \begin{cases} \varrho = 2r/r_0 = 2\sqrt{A}r, & R = e^{\pm \frac{i\varrho}{2}v}, \\ R' = e^{\pm \frac{i\varrho}{2}} \left(v' \pm \frac{i}{2}v \right), & R'' = e^{\pm \frac{i\varrho}{2}} \left(v'' \pm iv' - \frac{1}{4}v \right) \end{cases}$$

und finden für v die zu (7) analoge Differentialgleichung:

$$(21) \quad v'' + \left(\frac{2}{\varrho} \pm i \right) v' + \left[\left(\frac{B}{\sqrt{A}} \pm i \right) \frac{1}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right] v = 0.$$

Der Ansatz (7a) liefert, wie früher, als einzig möglichen charakteristischen Exponenten im Nullpunkt $\gamma = l$. Aber die „Polynom-Methode“ versagt jetzt wegen des imaginären Koeffizienten in der Differentialgleichung. Sie würde auch nicht zu dem gewünschten Ziele führen, da ein Polynom, mit $e^{\pm i\varrho/2}$ multipliziert, für $\varrho = \infty$ unendlich werden würde. In der Tat: Tragen wir in (21) den Ansatz (7c) ein und machen den Koeffizienten von ϱ^{r+l-1} zu Null, so ergibt sich als Rekursionsformel:

$$(22) \quad \begin{cases} \{(v+l+1)(v+l) + 2(v+l+1) - l(l+1)\} a_{r+1} \\ = \left\{ \mp i(v+l+1) - \frac{B}{\sqrt{A}} \right\} a_r. \end{cases}$$

Wollten wir das Abbrechen der Reihen erzwingen, so würden wir für $\frac{B}{\sqrt{A}}$ einen imaginären Wert erhalten, was unserer jetzigen

Annahme über A bzw. E widersprechen würde. Infolgedessen bleibt A und daher auch E unbestimmt. Wir haben jetzt

ein kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten $E > 0$, welches sich an die Grenze $E = 0$ des diskreten Spektrums stetig anschließt.

Es ist ein besonders schöner, vom mathematischen Standpunkt aus überraschender Zug der Schrödingerschen Theorie, daß sie das kontinuierliche Spektrum durch einen einheitlichen analytischen Prozeß mit dem Linienspektrum des Wasserstoffs verbindet. Die ältere Theorie (vgl. Kap. 9, § 7) bedurfte dazu besonderer, wenn auch durchaus plausibler physikalischer Annahmen.

Der radiale Bestandteil R der Eigenfunktion wird jetzt nach (20)

$$(23) \quad R = e^{i\varrho/2} \sum_0^{\infty} a_l \varrho^{v+l} + e^{-i\varrho/2} \sum_0^{\infty} a_l^* \varrho^{v+l}.$$

Hier sind die a_l aus (22) zu berechnen; daß die Koeffizienten in der zweiten Summe zu denen in der ersten konjugiert sind, geht unmittelbar aus (22) hervor, sofern wir a_0 in beiden Summen reell und gleich wählen. Das Auftreten der unendlichen Summen in (23) macht keine Schwierigkeit und kann das geforderte Endlichbleiben der Eigenfunktion für $\varrho = \infty$ nicht beeinträchtigen. Denn wir sahen oben, daß die beiden asymptotischen Partikular-Lösungen von R für $r = \infty$ endlich bleiben; aus diesen setzt sich aber die in (23) gemeinte, im Nullpunkt endliche Partikular-Lösung linear zusammen. Der Fall liegt hier anders wie unter a), wo von den beiden asymptotischen Partikular-Lösungen die eine unendlich wurde wie $e^{+ \varrho/2}$.

Es ist leicht, das asymptotische Verhalten von R in zweiter Näherung abzuschätzen. Setzt man nämlich

$$(23a) \quad R = a e^{\pm i\varrho/2}$$

und behandelt a nach der in § 2 bei Gl. (13c) gegebenen Methode als „langsam veränderliche Größe“, so findet man aus (3) die asymptotische Differentialgleichung

$$\frac{da}{d\varrho} + \frac{1 \mp i\beta}{\varrho} a = 0$$

mit der Abkürzung

$$\beta = Br_0 = \frac{B}{\sqrt{A}}$$

und berechnet daraus durch Integration

$$\log a = -(1 \mp i\beta) \log \varrho + \text{Const},$$

$$(23b) \quad a = \frac{\text{Const}'}{\varrho} e^{\pm i\beta \log \varrho}.$$

Man sieht: das Unendliche ist zwar für die Eigenfunktion R ein wesentlich singulärer Punkt; wenn man aber längs der reellen Achse in diesen Punkt hineinrückt, so wird R sicher nicht unendlich, sondern nähert sich mit abnehmenden Oscillationen dem Werte Null, wie schon oben bemerkt.

Die beiden in (23a, b) enthaltenen asymptotischen Lösungen schreiben wir, indem wir zu der ursprünglichen Variablen r zurückgehen, in der für eine (aus- oder einstrahlende) Kugelwelle üblichen Form

$$(24) \quad R = \frac{C}{r} e^{\pm i(kr - \alpha)}.$$

Dabei haben wir gesetzt

$$(24a) \quad k = \frac{1}{r_0}, \quad \alpha = \beta \log r.$$

C ist eine komplexe Konstante, α eine langsam veränderliche reelle Größe.

Diese Darstellung werden wir später bei der Deutung des lichtelektrischen Effektes nötig haben.

Wir haben uns hier auf den Nachweis der Existenz des kontinuierlichen Spektrums und seiner Eigenfunktionen beschränkt. Dieser Nachweis scheint uns trotz seines elementaren Charakters bindend und streng. Die weitergehenden analytischen Hilfsmittel, die Schrödinger hier und beim Linienspektrum heranzieht, komplexe Integral-Darstellung, Laplacesche Differentialgleichung, haben wir nicht gebraucht.

B. Zwei- und eindimensionales Kepler-Problem.

Behandeln wir Gl. (1) in ebenen Koordinaten r, φ , setzen also

$$\Delta \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2},$$

so werden wir die Lösung anschreiben in der Form

$$\psi = R e^{i l \varphi};$$

l ist eine ganze Zahl, R eine Funktion von r allein. Als Differentialgleichung für R ergibt sich

$$(25) \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \left(A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right) R = 0.$$

A und B haben dieselbe Bedeutung wie in (3a), aber C ist gleich $-l^2$.

Im Falle $E < 0$ führen wir die Konstante r_0 durch (4) und die Variable ϱ durch (4a) ein. Da das asymptotische Verhalten von (25) das gleiche ist wie von (3), so wird auch v durch die frühere Gl. (5) definiert; als Differentialgleichung von v erhalten wir dann an Stelle von (7)

$$v'' + \left(\frac{1}{\varrho} - 1\right) v' + \left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1\right) \frac{1}{\varrho} - \frac{l^2}{\varrho^2} \right] v = 0.$$

Mit dem Ansatz (7a) findet man als charakteristische Gleichung für den Nullpunkt $\gamma(\gamma - 1) + \gamma - l^2 = 0$ und daraus wieder $\gamma = +l$. Als Rekursionsformel ergibt sich

$$\{ \quad \} a_{v+1} = \left\{ v + l + \frac{1}{2} - \frac{B}{\sqrt{-A}} \right\} a_v,$$

wobei der Faktor von a_{v+1} ähnlich gebaut ist wie in der früheren Rekursionsformel (8). Soll die Entwicklung mit dem Gliede $v = n_r$ abbrechen, so hat man jetzt zu setzen

$$\frac{B}{\sqrt{-A}} = n_r + l + \frac{1}{2}$$

und berechnet daraus

$$(26) \quad E = - \frac{2 \pi^2 m e^4 Z^2}{h^2 (n_r + l + \frac{1}{2})^2}.$$

Die Form des Balmer'schen Termes einschließlich der Rydberg-Konstanten kommt also auch beim ebenen Kepler-Problem richtig heraus; aber die im Nenner stehende Quantenzahl ist halbzahlig, nicht ganzzahlig; letzteres verlangt die Erfahrung unbedingt. Wir schließen daraus, wie schon in § 3, C ausgeführt wurde: Während wir in der älteren Theorie (Kap. 2, § 3, § 7 und § 8) beim Kepler-Problem nach Belieben zwei- oder ein- oder dreidimensional rechnen konnten, müssen wir wellenmechanisch die volle Dimensionszahl 3 berücksichtigen. Man hat nicht, wie es Bohr früher empfahl, den entarteten Problemen aus dem Wege zu gehen, sondern muß, in der Wellenmechanik und ebenso in der Quantenmechanik, den höchsten Grad der Entartung, also hier das dreidimensionale Problem, aufsuchen.

Es ist interessant, auch das eindimensionale Kepler-Problem wellenmechanisch zu betrachten. Darunter verstehen wir den Ansatz der Wellengleichung in einer Koordinate, z. B. in der Winkel-

Koordinate φ [entsprechend einer Kreisbahn der alten Theorie¹].
Gl. (1) nimmt dann die Form an:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} \right) \psi = 0.$$

Ihre in φ periodische Lösung ist

$$\psi = e^{i n \varphi},$$

sofern wir n ganzzahlig nehmen und der Bedingung unterwerfen:

$$(27) \quad -\frac{n^2}{r^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2 Z}{r} \right) = 0.$$

Hier stört der zunächst unbestimmte Nenner r . Wir können ihn eliminieren, wenn wir von der Regel der älteren Quantentheorie Gebrauch machen: Mittelwert der potentiellen Energie gleich dem Doppelten der Gesamt-Energie. Was diese Regel wellenmechanisch bedeutet und wie sie zu begründen ist, werden wir in Kap. II, § 9, auseinandersetzen. In unserem Falle, wo r konstant ist, besagt sie einfach:

$$-\frac{e^2 Z}{r} = 2 E, \quad r = -\frac{e^2 Z}{2 E}.$$

Setzt man dies in (27) ein, so erhält man:

$$(28) \quad \frac{4 E^2 n^2}{e^4 Z^2} + \frac{8 \pi^2 m E}{h^2} = 0,$$

$$E = -\frac{2 \pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}.$$

Dies ist wieder der Balmer-Term, und zwar jetzt mit ganzzahligem n . Wir finden also denselben merkwürdigen Wechsel zwischen ganzen, halben und ganzen Quantenzahlen beim Übergange von einer zu zwei und drei Dimensionen, den wir schon in § 3, C beim Oscillator und ähnlich beim Rotator festgestellt haben.

¹) Man könnte auch Ellipsen-Koordinaten einführen und, als Analogon der periodischen Ellipsenbahn, eine Lösung der Wellengleichung berechnen, die von einer der beiden Ellipsen-Koordinaten periodisch abhängt.

C. Numerische und graphische Darstellung der Eigenfunktionen. Wellenmechanische Bedeutung der Quantenzahlen. Vergleich mit den früheren Bahn-Vorstellungen. Sphärische und axiale Symmetrie der Ladungswolke.

Wir geben zunächst eine tabellarische Zusammenstellung der Eigenfunktionen des Kepler-Problems im Falle diskreter Zustände. Als Vorbereitung stellen wir in Fig. 5 die Reihe der Laguerreschen Polynome dar; die in der Figur angegebenen Ausdrücke folgen unmittelbar aus (14). Die allgemeine Formel ist

$$(29) L_n(x) = (-1)^n \left(x^n - \frac{n^2}{1!} x^{n-1} + \frac{n^2(n-1)^2}{2!} x^{n-2} + \dots + (-1)^n n! \right).$$

Ferner bemerken wir zur Erläuterung der Tabelle 1 von S. 84, daß im Ausdrucke P_l^m der Kugelfunktion $l = 0$ auch $m = 0$ zur Folge hat, da stets¹⁾

$$|m| \leq l,$$

und daß aus $n = 1$ folgt: $l = 0$ und $n_r = 0$, da nach (9a) gilt

$$l + n_r = n - 1.$$

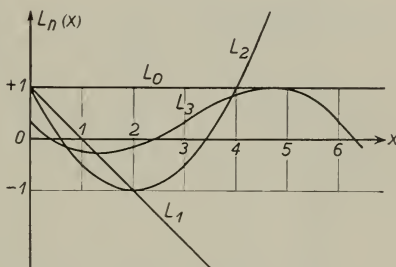
Sodann berechnen wir die durch (4) definierte Länge r_0 . Indem wir (3a) und (10) berücksichtigen, erhalten wir

$$(30) r_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{h^2 n^2}{2\pi^2 m e^4 Z^2},$$

$$r_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \frac{n}{Z} = \frac{a n}{Z}.$$

Hier ist a der Radius des ersten Bohrschen Kreises in der älteren Theorie des Wasserstoff-Atoms, vgl. Kap. 2, § 4, Gl. (7), also a/Z der entsprechende Radius für einen Z -fach geladenen Kern. Wir werden also durch unsere funktionentheoretischen Betrachtungen, insbesondere durch unsere asymptotische Approximation, die zur Definition der Größe r_0 führte, geradezu auf diesen Bahnradius a

Fig. 5.



Die ersten Laguerreschen Polynome:

$$L_0 = 1,$$

$$L_1 = -x + 1,$$

$$L_2 = x^2 - 4x + 2,$$

$$L_3 = -x^3 + 9x^2 - 18x + 6.$$

In der Figur sind L_2 und L_3 mit den Faktoren $1/2$ und $\frac{1}{6(1+\sqrt{3})}$ versehen, die so gewählt sind, daß die Hauptmaxima (-minima) von L_2 und L_3 gleich ± 1 werden.

¹⁾ Wegen des eventuellen negativen Vorzeichens bei m vgl. Anm. 1, S. 68. Weiterhin werden wir in der Regel so rechnen, daß m alle Werte von $-l$ bis $+l$ annimmt.

Tabelle I.

n	l	m	n_r	P_l^m	$R_l(\varrho)$	$-\frac{1}{2}\left(\frac{a}{Z}\right)^{3/2} \frac{R_l(s)}{N_r}$	ψ normiert $\sqrt{Z} \left(\frac{a}{Z}\right)^{3/2}$	Terme und Schalen
1	0	0	0	1	$-e^{-\varrho/2}$	e^{-s}	e^{-s}	1 s, K
2	0	0	1	1	$2(\varrho-2)e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{4\sqrt{2}}(2-s)e^{-s/2}$	$\frac{1}{4\sqrt{2}}(2-s)e^{-s/2}$	2 s, L _I
2	1	0	0	$\cos \vartheta$	$-6\varrho e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{4\sqrt{6}}se^{-s/2}$	$\frac{1}{4\sqrt{2}}se^{-s/2}\cos\vartheta$	} 2 p, L _{II} + L _{III}
2	1	1	0	$\sin \vartheta$	$-6\varrho e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{4\sqrt{6}}se^{-s/2}$	$\frac{1}{8}se^{-s/2}\sin\vartheta e^{i\varphi}$	
3	0	0	2	1	$-3(\varrho^2-6\varrho+6)e^{-\varrho/2}$	$\frac{1}{81\sqrt{3}}(27-18s+2s^2)e^{-s/3}$	$\frac{1}{81\sqrt{3}}(27-18s+2s^2)e^{-s/3}$	3 s, M _I
3	1	0	1	$\cos \vartheta$	$24\varrho(\varrho-4)e^{-\varrho/2}$	$\frac{2}{81\sqrt{6}}s(6-s)e^{-s/3}$	$\frac{2s}{81\sqrt{2}}(6-s)e^{-s/3}\cos\vartheta$	} 3 p, M _{II} + M _{III}
3	1	1	1	$\sin \vartheta$	$24\varrho(\varrho-4)e^{-\varrho/2}$	$\frac{2}{81\sqrt{6}}s(6-s)e^{-s/3}$	$\frac{s}{81}(6-s)e^{-s/3}\sin\vartheta e^{i\varphi}$	
3	2	0	0	$\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}$	$-120\varrho^2e^{-\varrho/2}$	$\frac{2}{81\sqrt{30}}s^2e^{-s/3}$	$\frac{2s^2}{81\sqrt{6}}e^{-s/3}\left(\frac{3}{2}\cos^2\vartheta - \frac{1}{2}\right)$	3 d, M _{IV} + M _V

hingewiesen. Wenn wir r in Teilen des Radius a/Z messen, also etwa setzen

$$(30a) \quad s = Z \frac{r}{a},$$

lautet unsere Definition (4a) für die Variable ϱ

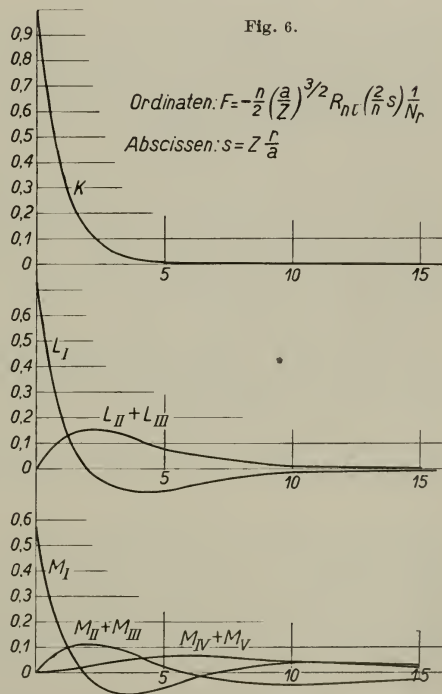
$$(30b) \quad \varrho = \frac{2Z}{n} \frac{r}{a} = \frac{2}{n} s.$$

Wegen der Werte von P_l^m verweisen wir auf § 2, Fig. 2, wegen der Ausdrücke für R auf Gl. (13) und (18a); z. B. ist für $n = 1$ und $l = 0$:

$$\frac{R}{N_r} = e^{-\varrho/2} \frac{d}{d\varrho} L_1 = -e^{-\varrho/2}, \quad \frac{1}{N_r} = \pm 2 \left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}.$$

Durch das doppelte Vorzeichen bei N_r können wir stets erreichen, daß ψ z. B. für $r = 0$ positiv wird. Der Wert von ψ in der vorletzten Spalte der Tabelle folgt dann aus Gl. (2). Die letzte Spalte enthält die übliche spektroskopische Term-Bezeichnung und die Zuordnung zu den Schalen des vollbesetzten Atoms, die wir hier in Bohrscher Weise (vgl. Kap. 4, S. 280, Tabelle 18) bezeichnen. Daß nach dieser letzten Spalte einem Wasserstoff-Zustand vielfach zwei verschiedene Schalen entsprechen, hat seinen Grund darin, daß wir die durch das „Kreisel-Elektron“ bewirkte Differenzierung bisher nicht berücksichtigt haben.

In den Fig. 6 stellen wir den radialen Teil der Eigen-



Die Figuren stellen den normierten radialen Anteil von ψ dar: $R_{nl} \left(\frac{2}{n} s\right) \cdot \frac{1}{N_r}$, multipliziert mit dem Faktor $-\frac{n}{2} \left(\frac{a}{Z}\right)^{3/2}$. Der Faktor n bewirkt, daß die Kurven L doppelt so große Ordinaten erhalten, als ihnen der Normierung nach zukäme, und daß die Kurven M entsprechend dreifach überhöht erscheinen.

funktion $\tilde{\psi}$ graphisch dar. Dabei zeigt sich die folgende Beziehung von großer Allgemeinheit: Die Anzahl der Nullstellen zwischen den Grenzpunkten $s = 0$ und $s = \infty$ ist genau gleich der radialen Quantenzahl n_r . Die Kurven K , $L_{II} + L_{III}$ und $M_{IV} + M_V$ in Fig. 6 haben keine Nullstelle; sie entsprechen nach unserer Tabelle dem Falle $n_r = 0$. Bei L_I und $M_{II} + M_{III}$ gibt es je eine Nullstelle; hier ist nach unserer Tabelle $n_r = 1$, die betreffenden Nullstellen liegen bei $s = 2$ bzw. $s = 6$. Bei M_I treten zwei Nullstellen auf, entsprechend $n_r = 2$; sie sind nach unserer Tabelle gegeben durch $2s^2 - 18s + 27 = 0$, liegen also bei $s = \frac{3}{2} (3 \pm \sqrt{3})$.

Daraus ergibt sich eine einfache wellenmechanische Deutung der Quantenzahlen, und zwar nicht nur bei der radialen Koordinate und beim Kepler-Problem, sondern in allen Fällen, wo wir nach unserer Polynom-Methode die betreffende Quantenzahl durch das erzwungene Abbrechen einer Reihenentwicklung, also durch den Grad des so entstehenden Polynoms definieren können: Quantenzahlen bedeuten die Zahlen der Knotenpunkte in der Eigenfunktion, die zwischen den Grenzpunkten für die betreffende Koordinate liegen. Man denke an das Analogon der schwingenden Saite, wo die Ordnungszahl einer Oberschwingung ebenfalls gemessen wird durch die Anzahl der Knotenpunkte, die zwischen den festgehaltenen Enden der Saite liegen.

Der Beweis läßt sich nach O. Perron allgemein so führen: Es sei P_0, P_1, \dots, P_n ein System zueinander orthogonaler, zum Intervall (a, b) gehörender Polynome vom Grade $0, 1, \dots, n$, derart, daß für jedes $m < n$ gilt:

$$(31) \quad \int_a^b P_m(x) P_n(x) p(x) dx = 0.$$

Dabei bedeutet p eine beliebige, für $a < x < b$ nicht verschwindende, also etwa positive, „Gewichtsfunktion“; die P können geradezu als durch (31) definiert angesehen werden, wobei der numerische Faktor durch Hinzunahme einer entsprechenden Normierungs-Bedingung festzulegen wäre. Man nehme nun an, daß P_n nur $\nu < n$ Wurzeln x_1, x_2, \dots, x_ν zwischen a und b besitze, und bilde

$$g_\nu(x) = (x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_\nu).$$

Dann ist $g_\nu(x) P_n(x)$ eine Funktion von einheitlichem Vorzeichen im Intervall a bis b , und es gilt sicher:

$$(31a) \quad \int_a^b g_\nu(x) P_n(x) p(x) dx \neq 0.$$

Andererseits läßt sich g_ν aus den Polynomen P_0, P_1, \dots, P_ν linear zusammensetzen:

$$g_\nu(x) = \sum_0^\nu c_\mu P_\mu.$$

Also müßte das Integral in (31a) nach (31) gleich Null werden. Infolgedessen ist $\nu < n$ unmöglich.

$\nu = n$ gibt keinen Widerspruch, weil dann in einem Glied der Summe die Normierungs-Bedingung an die Stelle der Orthogonalitäts-Bedingung tritt. Da $\nu > n$ nach dem Fundamentalsatz der Algebra ausgeschlossen ist, so folgt mit Notwendigkeit: Jedes Polynom P_n eines orthogonalen Systems hat genau n Nullstellen zwischen a und b . Identifizieren wir nach obigem den Grad n des Polynoms mit der Quantenzahl, so wird diese gleich der Anzahl der Nullstellen des Polynoms oder, wie wir sagten, gleich der Anzahl der „Knotenpunkte“.

Zum Kepler-Problem zurückkehrend, bemerken wir noch, daß die soeben benutzte Gewichtsfunktion p im Falle unserer abgeleiteten Laguerreschen Polynome, Gl. (13), die Bedeutung hat:

$$p(\varrho) = \varrho^{2l+1} e^{-\varrho},$$

wie man aus ihrer Differentialgleichung (11) ersehen kann. Unser Satz bewährt sich natürlich auch bei der azimutalen Quantenzahl l , die im Falle $m = 0$ den Grad des Legendreschen Polynoms P_l angibt. Daß dieses zwischen $\cos \vartheta = -1$ und $+1$ gerade l Nullstellen besitzt, ist seit alters her bekannt und zeigt sich in Fig. 1 von S. 15: $P_1 = \cos \vartheta$ verschwindet einmal, $P_2 = \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2}$ zweimal. Im Falle $m \neq 0$ wird der Grad des zu P_l^m gehörenden Polynoms (wir nannten es in § 6 \mathfrak{P}_{l-m}) gleich $l - m$; die in unserer Tabelle vorkommende Funktion $P_1^1 = \sin \vartheta$ hat daher innerhalb des fraglichen Intervalls keine Nullstelle.

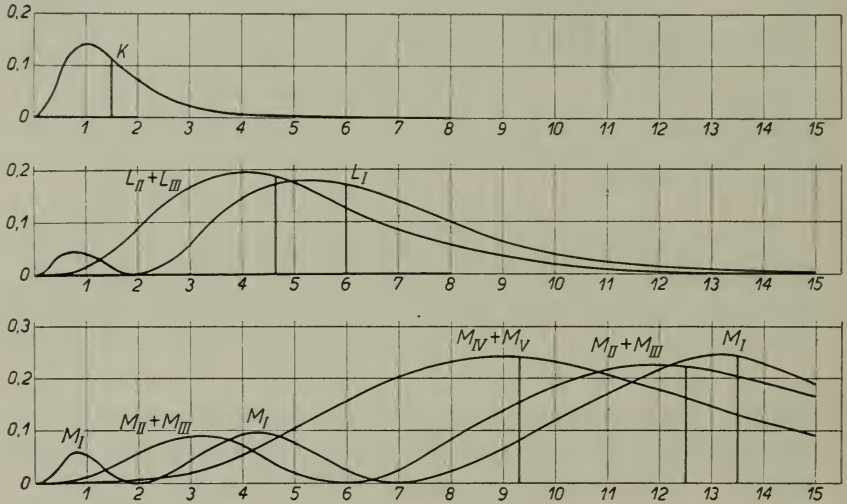
Von den Eigenfunktionen ψ gehen wir über zu den zugehörigen Ladungsdichten $e \psi \psi^*$, die wir ursprünglich in § 5 bei Gl. (16) definiert haben. Wir beschäftigen uns zunächst mit der allgemeinen Symmetrie dieser Ladungsverteilung. Da sehen wir: Bei den S -Termen, d. h. für $l = 0$, ist die Verteilung kugelsymmetrisch, also unabhängig von ϑ und φ ; bei den P -, D -. . . Termen, d. h. für $l > 0$, gleichviel, ob $m = 0$ oder > 0 ist, wird sie axialsymmetrisch um die (allerdings nur rechnerisch ausgezeichnete) Polarchse $\vartheta = 0$. Zu letzterer Aussage ist zu bemerken, daß sie sich auf die besondere Form $e^{\pm im\varphi}$ der Abhängigkeit von φ stützt,

bei welcher $\psi \psi^*$ von φ unabhängig wird; bei dem allgemeineren Ansatz¹⁾

$$a e^{+i m \varphi} + b e^{-i m \varphi}$$

tritt an die Stelle der axialen Symmetrie offenbar eine axiale Periodizität. Ferner ist die physikalisch unbestimmte Lage der Polarachse (bei fehlendem Magnetfeld) zu beachten, so daß die

Fig. 7.



Veranschaulichung der Ladungs-Verteilung in den verschiedenen Eigenzuständen. Als Ordinate ist die Funktion $s^2 F^2$ aufgetragen, wo F den gleichen Wert hat wie in Fig. 6. Die L -Kurven sind demnach vierfach (vgl. die Unterschrift zu Fig. 6), die M -Kurven neunfach überhöht.

fragliche Symmetrie oder Periodizität um jede Achse im Raume statthaben kann. Dies entspricht offenbar der räumlich unbestimmten Orientierung der Bahnebenen in der früheren Theorie.

In der folgenden Fig. 7²⁾ wollen wir indessen nicht die Ladungsdichte selbst auftragen, sondern die jeweils über die Kugelfläche vom Radius s [Gl. (30a)] integrierte Ladung:

$$(32) \quad \bar{q} = s^2 \frac{R^2}{N_r^2}.$$

¹⁾ Wegen der Normierung sind die hier eingeführten Konstanten a und b an die Bedingung gebunden:

$$|a|^2 + |b|^2 = 1.$$

²⁾ Diese Figuren, ebenso wie die Fig. 6, sind im wesentlichen einer Arbeit von L. Pauling, Proc. Roy. Soc. **114**, 181 (1927), entnommen.

Die entstehenden Figuren sind in mehrfacher Hinsicht lehrreich:

Zunächst veranschaulichen sie, wie weit sich die „Ladungswolke“ ausdehnt, in die sich die Elektronenladung e nach Schrödinger auflöst (vgl. auch § 8). Daß $\bar{\varrho}$ für $s = 0$ verschwindet, während dort ψ selbst in mehreren der Fig. 6 ein Maximum hatte, rührt natürlich von dem Faktor s^2 in (32) her. Von $s = 0$ aus steigt $\bar{\varrho}$ entweder direkt oder nach Überschreitung kleinerer Maxima zu einem Hauptmaximum an, um von da aus exponentiell ins Unendliche abzufallen.

Wir vergleichen diese Ladungsverteilung mit den Schalen der zugehörigen n_k -Bahnen in der älteren Theorie. Nach der neuen Auffassung handelt es sich dabei keineswegs um dünne, scharf definierte Schalen, sondern um stark verbreiterte, gegebenenfalls sogar mehrfach unterteilte Gebiete kontinuierlicher Raumladung. Wir können aber für jede dieser Verteilungen eine Kugel von einem mittleren Radius s_m so definieren, daß sie die Gesamtladung in zwei gleiche Teile teilt. Die zugehörige Ordinate der Ladungsverteilung ist in die Figur eingetragen, sie liegt jeweils in der Nähe des Haupt-Maximums. Wenn wir dieses s_m kurzweg als Schalenradius ansprechen, so sehen wir, daß der Radius der K -Schale am kleinsten, die beiden Radien der L -Schale größer und diejenigen der M -Schale am größten sind, ganz wie es den früheren Vorstellungen entspricht.

Darüber hinaus besteht eine weitere Zuordnung zwischen jenen früheren Vorstellungen und unserem jetzigen Bilde. Zur Veranschaulichung dessen sind in der Figur die Ausdehnungen der Wasserstoff-Bahnen nach der älteren Theorie eingetragen, und zwar für die K - und L_I -Schale (Kreisbahnen) als Strecken auf der Abszissenachse, die durch Verstärkung derselben markiert sind und die von $s = 0$ bis zu dem dem betreffenden Kreisradius entsprechenden s -Werte reichen. Wie wir sehen, fällt die Ausdehnung der früheren Bahnen mit derjenigen der jetzigen Ladungsverteilung im wesentlichen zusammen.

D. Mitbewegung des Kerns.

Wir haben bisher das Kepler-Problem als Einkörper-Problem behandelt und gehen nun zu dem entsprechenden Zweikörper-Problem über. Wir können uns dabei sehr kurz fassen, indem wir auf § 3, E verweisen. Wir gehen wie dort von der partiellen Differentialgleichung (23) im Phasenraum von sechs Dimensionen aus,

nämlich im Raume der Koordinaten $x_1 y_1 z_1$ des Elektrons und $x_2 y_2 z_2$ des Kerns, und setzen aus ihnen die Schwerpunkts-Koordinaten $\xi \eta \zeta$ und die Relativ-Koordinaten $x y z$ zusammen. Die Wellenfunktion Ψ des Gesamtproblems zerlegt sich in die Wellenfunktion ψ der „Relativbewegung“ und χ der „Schwerpunktsbewegung“:

$$(33) \quad \begin{cases} \Psi(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2) = \psi(x y z) \chi(\xi \eta \zeta), \\ x = x_1 - x_2, \dots (m + M) \xi = m x_1 + M x_2, \dots, \end{cases}$$

wobei wir wie üblich Elektronen- und Kernmasse mit m und M bezeichnet haben. Für ψ und χ gelten die Differentialgleichungen (27) und (26) in § 3 bei entsprechend geänderter Bedeutung der potentiellen Energie V . Die dortige Definitionsgleichung (24) der „resultierenden Masse“ μ schreiben wir in unseren jetzigen Bezeichnungen:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}, \quad \mu = \frac{mM}{M+m} = \frac{m}{1+m/M}.$$

Gl. (26) in § 3 besitzt auch jetzt das dort beschriebene kontinuierliche Spektrum (vgl. auch den Schluß von § 1), entsprechend der undefiniertheit der Schwerpunktsbewegung bzw. der Willkür in der Wahl des Bezugs-Systems. Gl. (27) in § 3 andererseits ist mit unserer Gl. (1) in diesem § identisch, bis auf die Ersetzung von m durch μ und von E durch $E - E_t$ ($E_t =$ Energie der Translationsbewegung). Infolgedessen überträgt sich alles von dem Ein- auf das Zweikörper-Problem, was wir über Eigenwerte und Eigenfunktionen abgeleitet haben; insbesondere bleibt die Spektralgleichung (10) erhalten, bis auf den Ersatz von m durch μ . Die Rydberg-Konstante R hat daher jetzt den Wert:

$$(34) \quad R = \frac{2 \pi^2 \mu e^4}{h^3} = \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^3 (1 + m/M)}.$$

Auf die schöne spektroskopische Bestätigung dieser Formel (durch die kleinen Abstände der Balmer- und Pickering-Linien, Kap. 2, S. 118) brauchen wir hier nur hinzuweisen. Die neue Theorie gibt davon ebensogut und mittels derselben Formeln Rechenschaft wie die alte Theorie. Wie aber steht es mit der Feststellung von S. 119: „Die Linienabstände (nämlich der Balmer- und Pickering-Serie) geben uns sichere Kunde davon, daß in unserem atomaren Planetensystem der Schwerpunktssatz der gewöhnlichen Mechanik in Kraft bleibt“? Können wir diese Aussage noch aufrechterhalten? Wir haben ja kein Planetensystem, keine konzentrierten Massen und Ladungen mehr, beim Kern noch weniger als beim Elektron (vgl. unten). Und doch kann kein Zweifel sein, daß unser Resultat

auf dem Schwerpunktssatz der Mechanik beruht. Es behält seinen Platz auch in der Mikromechanik, wenn er sich hier auch nicht auf Massenpunkte, sondern auf Mittelwerte bezieht (vgl. Kap. II, § 9). Nicht die Sicherheit der mathematischen Aussage, sondern nur die Anschaulichkeit der Vorstellung wird in der Mikromechanik gegenüber der Makromechanik abgeschwächt.

Wir wollen noch die Frage beantworten, welche „Ladungswolke“ dem Kern im Zweikörper-Problem zuzuschreiben ist; die Ladungswolke des Elektrons relativ zum Kern wird wesentlich dieselbe bleiben wie im Einkörper-Problem. Bei dieser Gelegenheit werden wir die von Schrödinger gegebene Vorschrift¹⁾ erläutern, welche bei mehreren Ladungspunkten die jedem einzelnen zuzuschreibende Ladungsverteilung definiert. Sie lautet, sogleich auf den Fall unseres Zweikörper-Problems spezialisiert: Man halte die Koordinaten $x_2 y_2 z_2$ des Kerns fest und integriere die Norm der Eigenfunktion ψ über alle möglichen Koordinaten $x_1 y_1 z_1$ des Elektrons. Mit e multipliziert, erhält man so die Dichte ϱ_2 der Ladungswolke des Kerns im Punkte $x_2 y_2 z_2$. Das liefert in unserem Falle nach Gl. (33)

$$(35) \quad \begin{cases} \varrho_2 = e \iiint dx_1 dy_1 dz_1 |\Psi|^2 \\ \quad = e \iiint dx_1 dy_1 dz_1 |\psi(xyz)|^2 |\chi(\xi\eta\xi)|^2. \end{cases}$$

Wir können nun statt $x_1 \dots$ als Integrationsvariable $x = x_1 + x_2$ einführen, wobei nach (33) wird

$$\xi = x_2 + \frac{m}{m+M} x, \dots$$

Vernachlässigen wir also das Verhältnis m/M , so wird $\xi \dots$ und daher auch χ von den Integrations-Variablen xyz unabhängig. Wir können also statt (35) schreiben:

$$\varrho_2 = e |\chi(\xi, \eta, \xi)|^2 \iiint dx dy dz |\psi|^2.$$

Das hier verbleibende Integral ist aber nach der Normierungs-Bedingung gleich 1. Somit ergibt sich

$$\varrho_2 = e |\chi(\xi, \eta, \xi)|^2.$$

Nun war (vgl. § 3, E) bis auf eine Konstante $\chi = e^{ikx}$, also $|\chi| = \text{Const.}$ Somit wird auch

$$\varrho_2 = \text{Const.}$$

Die Ladungswolke des Kerns ist gleichmäßig über den ganzen unendlichen Raum verteilt, und zwar natürlich mit der Dichte Null, da ja zu fordern ist

$$\int \varrho_2 d\tau_2 = e.$$

1) „Vierte Mitteilung“, § 2 und § 7.

Im Grunde besagt dies natürlich nichts anderes, als daß beim Fehlen äußerer Felder jeder Punkt des Raumes für den Schwerpunkt unseres Atoms gleich wahrscheinlich ist. Ist das Atom in einen Hohlraum eingeschlossen, so sind die Bemerkungen vom Schluß des § 3, E zu beachten: die Dichte der Ladungswolke des Kerns wird zwar endlich, aber immer noch merklich konstant im ganzen Hohlraum.

E. Die Auswahlregeln beim Kepler-Problem.

Die Größen q_{nm} [„Matrix-Elemente“, § 5, Gl. (21)], welche zu den Auswahlregeln führen, haben wir jetzt zunächst mit sechs Indizes zu schreiben. Indem wir die Koordinaten wie in § 6 komplex zusammenfassen und mit $\xi \eta \zeta$ bezeichnen, erhalten wir

$$(36) \quad \begin{cases} (\xi + j\eta)_{nlm, n'l'm'} = \int r \sin \vartheta e^{j\varphi} \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'}^* d\tau = [r][\vartheta\varphi]_1, \\ \xi_{nlm, n'l'm'} = \int r \cos \vartheta \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'}^* d\tau = [r][\vartheta\varphi]_2. \end{cases}$$

Die $[\vartheta, \varphi]$ -Bestandteile dieser Größen stimmen mit den entsprechenden Größen beim Rotator in § 6, B genau überein, abgesehen von den Bezeichnungen der Quantenzahlen (wir schreiben jetzt notgedrungen l, m statt der früheren m, μ , indem wir unsere jetzigen Bezeichnungen den Erfordernissen der Serienspektren anpassen müssen, während die früheren sich nach den Erfordernissen der Bandenspektren richteten). Infolgedessen können wir die Auswahlregeln für unsere jetzigen Quantenzahlen l, m direkt aus dem vorigen §, Gl. (33) und (32), übernehmen. Es sind nur folgende Übergänge erlaubt:

$$(37) \quad l \rightarrow l \pm 1, \quad (37a) \quad m \begin{cases} \nearrow m \\ \searrow m \pm 1 \end{cases}$$

(37) ist die Auswahlregel für die azimutale Quantenzahl, welche die ganze Theorie der Serienspektren beherrscht, (37a) die Auswahlregel der äquatorialen oder magnetischen Quantenzahl, welche bei magnetischer Aufspaltung der Linien wirksam wird.

Was sodann den radialen Bestandteil $[r]$ betrifft, so ist dieser in beiden Gln. (36) der gleiche, nämlich:

$$(38) \quad [r] = \frac{1}{N_{nl}} \frac{1}{N_{n'l'}} \int_0^\infty r^3 R_{nl} R_{n'l'} dr,$$

wobei für l' nach (37) allein die beiden Werte $l' = l \pm 1$ in Betracht kommen, und wobei wir den früheren Normierungsfaktor N_r jetzt mit N_{nl} bzw. $N_{n'l'}$ bezeichnen mußten. Es fragt sich, ob auch für

diesen radialen Bestandteil eine Auswahlregel gilt, welche die Übergänge der radialen Quantenzahl n_r oder, was dasselbe ist, der „Hauptquantenzahl“ n beschränkt. Wir wissen, daß dies nicht der Fall ist; denn sonst gäbe es keine Serienspektren. Aber wir müssen es aus der Form des Ausdruckes (38) zu verstehen suchen.

Nach (30 b) hängen die Argumente von $R_{n,l}$ und $R_{n',l'}$ selbst noch von n bzw. n' ab; sie sind nämlich

$$\frac{2}{n} s \quad \text{bzw.} \quad \frac{2}{n'} s, \quad s = Z \frac{r}{a}.$$

Ausführlich geschrieben lautet (38) daher, mit Rücksicht auf die Darstellung (13):

$$(38a) \quad \begin{cases} [r] = C \cdot S, & C = \frac{1}{N_{n,l}} \cdot \frac{1}{N_{n',l'}} \left(\frac{a}{Z}\right)^4 \left(\frac{2}{n}\right)^l \left(\frac{2}{n'}\right)^{l'}, \\ S = \int_0^\infty s^{l+l'+3} L_{n',l'+1}^{2l'+1} \left(\frac{2}{n'} s\right) L_{n,l+1}^{2l+1} \left(\frac{2}{n} s\right) e^{-\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'}\right)s} ds. \end{cases}$$

Wir werden nun versuchen, die einfache Schlußweise aus § 6, A anzuwenden, indem wir das Integral S vergleichen mit der Orthogonalitäts-Bedingung der radialen Eigenfunktionen. Diese Bedingung heißt nach (16) bei Benutzung der gleichen Integrationsvariablen s :

$$(38b) \quad \int_0^\infty L_{n',l'+1}^{2l'+1} \left(\frac{2}{n'} s\right) L_{n,l+1}^{2l+1} \left(\frac{2}{n} s\right) p(s) ds = 0,$$

wo die „Gewichtsfunktion“ $p(s)$ die Bedeutung hat:

$$(38c) \quad p(s) = s^{2l+2} e^{-\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'}\right)s}.$$

Wir fassen zu dem Ende die beiden ersten Faktoren unter dem Integralzeichen in S nach Abspaltung von s^{2l+2} zu einem Polynom G (vom Grade $n' - l$) zusammen und schreiben S folgendermaßen:

$$(38d) \quad S = \int_0^\infty G(s) L_{n,l+1}^{2l+1} \left(\frac{2}{n} s\right) p(s) ds.$$

Natürlich können wir auch jetzt G nach den Polynomen L entwickeln:

$$(39) \quad G = \sum_0^{n'-l} c_\nu L_{\nu+2l+1}^{2l+1}.$$

Aber die Orthogonalitäts-Bedingung läßt uns im Stich und führt nicht mehr zur Ausführung des Integrals (38d).

Machen wir nämlich hier wegen des Vergleichs mit (38b) $\nu + 2l + 1 = n' + l$, also $n' = \nu - l + 1$, so wird p von ν abhängig, während in (38d) p für alle Glieder der Summe (39) den gleichen Wert (38c) haben soll. Infolgedessen führt hier die Orthogonalität nicht zur Ausrechnung von $[r]$ und hat im besonderen keine radiale Auswahlregel im Gefolge.

F. Intensitäts-Fragen, Lyman- und Balmer-Serie.

Die eben geschilderten Umstände erschweren auch eine allgemeine Berechnung der Intensitäten. Wir beschränken uns daher auf die einfachsten Fälle.

a) Bei der Lyman-Serie ist im Endzustande $n = 1$, also sicher $l = 0$. Im Anfangs-Zustande ist n' beliebig, aber nach (37) sicher $l' = 1$. Also haben wir

$$(40) \quad \begin{cases} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2}{n} s \right) = L_1^1(2s) = -1 \text{ [Gl. (29)],} \\ L_{n'+l'}^{2l'+1} \left(\frac{2}{n'} s \right) = L_{n'+1}^3 \left(\frac{2}{n'} s \right). \end{cases}$$

Aus (38a) ergibt sich daraufhin, wenn wir $2s/n' = x$ als neue Integrationsvariable wählen und weiterhin den Strich bei n' fortlassen:

$$(40a) \quad S = - \left(\frac{n}{2} \right)^5 \int_0^\infty x^4 L_{n+1}^3(x) e^{-\frac{n+1}{2}x} dx.$$

Zur Ausführung dieses Integrals bedienen wir uns eines Kunstgriffes. Wir ersetzen in der Exponentialfunktion vorübergehend $\frac{1}{2}(n+1)$ durch eine beliebige Zahl α und schreiben

$$(40b) \quad S = - \left(\frac{n}{2} \right)^5 \frac{d^4}{d\alpha^4} S_1, \quad S_1 = \int_0^\infty e^{-\alpha x} \frac{d^3}{dx^3} L_{n+1}(x) dx.$$

Dreimalige partielle Integration, bei der wir die vom Integralzeichen freien Glieder fortlassen können, da sie bei den folgenden Differentiationen nach α ohnehin fortfallen würden, verwandelt dies in

$$S_1 = \alpha^3 \int_0^\infty e^{-\alpha x} L_{n+1}(x) dx = \alpha^3 \int_0^\infty e^{-(\alpha-1)x} \frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}} (x^{n+1} e^{-x})$$

mit Rücksicht auf die Darstellung (14). Weitere partielle Integrationen liefern

$$S_1 = \alpha^3 (\alpha - 1)^{n+1} \int_0^\infty e^{-\alpha x} x^{n+1} dx.$$

Führt man $y = \alpha x$ als neue Integrations-Variable ein, so entsteht

$$S_1 = \frac{(\alpha - 1)^{n+1}}{\alpha^{n-1}} \int_0^\infty e^{-y} y^{n+1} dy = \frac{(\alpha - 1)^{n+1}}{\alpha^{n-1}} (n+1)!,$$

also nach (40b)

$$(40c) \quad S = - \left(\frac{n}{2}\right)^5 (n+1)! \frac{d^4 A}{d\alpha^4}, \quad A = \frac{(\alpha - 1)^{n+1}}{\alpha^{n-1}}.$$

Wir führen die Differentiation von A nach α sukzessive aus. Nach dreimaliger Differentiation läßt sich der Faktor

$$(n+1)n(n-1) = \frac{(n+1)!}{(n-2)!}$$

herausziehen. Durch viermalige Differentiation erhält man

$$A^{IV} = \frac{(n+1)!}{(n-2)!} \frac{\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)^{n-3}}{\alpha^6} (n+2-4\alpha);$$

setzt man hier $\alpha = \frac{1}{2}(n+1)$ ein, so wird

$$A^{IV} = -2^6 n \frac{(n+1)! (n-1)^{n-3}}{(n-2)! (n+1)^{n+3}},$$

also nach (40c)

$$S = +2n^6 \frac{[(n+1)!]^2 (n-1)^{n-3}}{(n-2)! (n+1)^{n+3}}.$$

Die Größe C in (38a) wird in unserem Falle ($n=1$, $l=0$ und $n'=n$, $l'=1$ gesetzt):

$$C = \frac{1}{N_{1,0}} \frac{1}{N_{n,1}} \left(\frac{a}{Z}\right)^4 \cdot \frac{2}{n}.$$

Also ist nach (38a):

$$(41) \quad [r] = 4 \frac{1}{N_{1,0}} \frac{1}{N_{n,1}} n^5 \left(\frac{a}{Z}\right)^4 \frac{[(n+1)!]^2 (n-1)^{n-3}}{(n-2)! (n+1)^{n+3}}.$$

Um die N zu berechnen, haben wir Gl. (18a) zu benutzen. Für $n=1$, $l=0$ ist auch $m=0$ und r_0 nach (30) gleich a/Z . Also wird für den Endterm

$$\frac{1}{N_{1,0}^2} = 4 \cdot \left(\frac{Z}{a}\right)^3.$$

Beschränken wir uns auf die ξ -Komponente der Ausstrahlung (die ξ - und η -Komponenten müssen das gleiche Endresultat liefern), so ist wegen der Auswahlregel (37a) auch für den Anfangsterm $m = 0$ zu setzen. Gl. (18a) liefert dann

$$\frac{1}{N_{n,1}^2} = 4 \left(\frac{Z}{an} \right)^3 \frac{(n-2)!}{n [(n+1)!]^3}.$$

Mithin wird

$$\frac{1}{N_{1,0}} \frac{1}{N_{n,1}} = 4 \left(\frac{Z}{a} \right)^3 \sqrt{\frac{(n-2)!}{(n+1)!}} \frac{1}{n^2 (n+1)!}.$$

Einsetzen in (41) ergibt

$$(41a) \quad [r] = 16 \left(\frac{a}{Z} \right) n^3 \sqrt{\frac{(n+1)!}{(n-2)!}} \frac{(n-1)^{n-3}}{(n+1)^{n+3}}.$$

Dieser Ausdruck ist noch nach der zweiten Gl. (36) mit dem Faktor $[\vartheta \varphi]_2$ zu multiplizieren, der sich nach § 6 zu $\frac{1}{\sqrt{3}}$ berechnet.

Um nun ein Maß für die Intensität der Ausstrahlung zu erhalten, müssen wir uns erinnern, daß unsere Matrizelemente ξ ξ η elektrische Momente M_z, M_x, M_y mit dem Zeitfaktor $e^{i\omega t}$ bedeuten, wo ω die Frequenz der zugehörigen Spektrallinie ist. Aus dem Gesamtmoment M berechnet sich die Intensität, die in irgend einer Richtung, z. B. der Richtung positiver z , beobachtet wird durch zweimalige Differentiation nach t (vgl. z. B. Kap. 1, § 5, Gl. 2) gemäß der Formel:

$$J = \frac{\dot{M}^2 \sin^2 \vartheta}{4 \pi c^3} = \frac{\dot{M}_x^2 + \dot{M}_y^2}{4 \pi c^3} = \frac{2 \dot{M}_z^2}{4 \pi c^3} = \frac{\omega^4 M_z^2}{2 \pi c^3}.$$

ϑ bedeutet den Winkel zwischen dem Vektor \dot{M} und der Beobachtungsrichtung z .

Nun ist für die n -te Linie der Lyman-Serie

$$\frac{\omega}{2 \pi c} = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{also} \quad \frac{\omega^4}{16 \pi^4 c^4 R^4} = \frac{(n-1)^4 (n+1)^4}{n^8}.$$

Man erhält daher für die Intensität¹⁾:

$$J = \frac{2^7 (n+1)! (n-1)^{2n-2}}{n^2 (n-2)! (n+1)^{2n+2}}$$

¹⁾ Dabei ist der universelle Faktor $\frac{2^4 \pi^7 m^2 e^{12}}{3 c^3 h^8 Z^2}$ gestrichen worden, um in Übereinstimmung mit Paulis Angabe (vgl. Anm. 1 auf der folgenden Seite) zu kommen.

oder schließlich, einfacher geschrieben:

$$(42) \quad J = \frac{2^7 (n-1)^{2n-1}}{n(n+1)^{2n+1}}.$$

Asymptotisch für $n \rightarrow \infty$ ergibt dies

$$J \sim \frac{1}{n^3},$$

wie man bereits aus dem Korrespondenz-Prinzip für beliebige Serien folgern kann.

b) Bei der Balmer-Serie ist im Endzustande $n = 2$ und $l = 0$ oder 1 . Im ersten Falle gilt nach den Auswahlregeln (37) für den Anfangszustand $l' = 1$, im letzteren Falle kann $l' = 2$ oder $l' = 0$ sein. Wir haben also drei Möglichkeiten, welche bereits in Kap. 7, S. 508 auseinandergehalten und durch die betreffenden Serien-Bezeichnungen als H. S., I. N. S. und II. N. S. charakterisiert wurden:

$n = 2, l = 0$ $n' > 2, l' = 1$ $n'p \rightarrow 2s$ H. S.	$n = 2, l = 1$ $n' > 2, l' = 2$ $n'd \rightarrow 2p$ I. N. S.	$n = 2, l = 1$ $n' > 2, l' = 0$ $n's \rightarrow 2p$ II. N. S.
---	--	---

Die Intensitäts-Rechnungen lassen sich auch hier nach dem bei der Lyman-Serie benutzten Verfahren durchführen, werden aber etwas umständlicher. Wir geben nur die Resultate an:

1. H. S. $J = \frac{2^9 (n^2 - 1)(n - 2)^{2n-2}}{n(n+2)^{2n+2}},$
2. I. N. S. $J = \frac{2^{12} n(n^2 - 1)(n - 2)^{2n-3}}{3(n+2)^{2n+3}},$
3. II. N. S. $J = \frac{2^7 n(n - 2)^{2n-2}}{3(n+2)^{2n+2}}.$

Als Summe aller drei Teilserien, die beim Wasserstoff allein beobachtet wird, erhält man

$$1. + 2. + 3. \quad J = \frac{2^7 (n-2)^{2n-3}}{n(n+2)^{2n+3}} (15n^4 - 32n^2 + 16).$$

Die Formeln für die Lyman- und die summierte Balmer-Serie sind zuerst von W. Pauli berechnet und von Schrödinger¹⁾ mitgeteilt, zugleich mit einem allgemeinen Verfahren zur Reihen-

¹⁾ Am Ende der III. Mitteilung, Ann. d. Phys. 80, 437 (1926).

darstellung der betreffenden Matrix-Elemente. Sugiura¹⁾ hat die Rechnung auf die Paschen-Serie $R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ erweitert. Die Teilserien der Balmerlinien und einer großen Zahl höherer Serien hat A. Kupper²⁾ berechnet. Die Kenntnis der Teilserien ist erforderlich, um den Vergleich mit den beobachteten Alkali-Serien durchführen zu können. Dieser Vergleich fällt sehr befriedigend aus bei den Absorptions-Messungen der Haupt-Serie von Trumphy³⁾, sofern man die verschiedenen Alkalien den verschiedenen Wasserstoff-Serien rationell zuordnet (Li der Balmer-Serie, Na der Paschen-Serie, K der Brackett-Serie usw.). Dagegen stimmen die von Frl. Bleeker⁴⁾ in Emission gemessenen Flammenspektren gar nicht mit der Theorie; ebensowenig die Wasserstoff-Serien selbst, die offenbar gegen eine Änderung der Anregungsbedingungen besonders empfindlich sind⁵⁾.

§ 8.

Statistische Auffassung der kontinuierlichen Ladungswolke. Abgeschlossene und nichtabgeschlossene Schalen. Magnetische Momente. Räumliche Quantelung. Physikalische Anwendungen (Wirkungssphäre bei Zusammenstößen, vermeintliche Doppelbrechung im Magnetfelde, Gitterkräfte).

A. Statistische Auffassung der kontinuierlichen Ladungsverteilung.

Wir lehnen es von vornherein ab, die Ladungswolke, zu der die Schrödingersche Theorie führt, wörtlich zu nehmen. Vielmehr halten wir an der wohlbegründeten Auffassung fest, daß das Elektron ein punktförmiges Gebilde oder jedenfalls ein Gebilde von subatomarer Ausdehnung sei. Dazu veranlassen uns alle Erfahrungen über Kathodenstrahlen, deren Durchgang durch Metallfolien und über die Unteilbarkeit der Elektronenladung. Es kommt ein theoretischer Gesichtspunkt hinzu, den die Schrödingersche Theorie selbst liefert: Im Ansatz der Wellengleichung wird jedes Elektron als Punkt im Phasenraum behandelt und mit bestimmten

¹⁾ Journ. de phys. série 6, 8, 113 (1927); ZS. f. Phys. 44, 190 (1927).

²⁾ Diss. München, Ann. d. Phys. 86, 511 (1928).

³⁾ ZS. f. Phys. 42, 327 (1927); 44, 575 (1927).

⁴⁾ Nach freundlicher brieflicher Mitteilung der Resultate.

⁵⁾ Herzberg, Ann. d. Phys. 85, 565 (1927); vgl. auch L. Ornstein, Physikal. Zeitschr. 28, 688 (1927).

Koordinaten $x_i y_i z_i$ gerechnet, also nicht als kontinuierliches Gebiet. Z. B. setzen wir beim Kepler-Problem die in der Wellengleichung vorkommende potentielle Energie zwischen Kern und Elektron proportional zu $(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2}$, wobei wir also sowohl dem Kern die bestimmten Koordinaten $0, 0, 0$ wie dem Elektron die ebenfalls diskreten Koordinaten x, y, z beilegen. Wenn Folgerungen aus der Wellengleichung zu einem scheinbar gegensätzlichen Resultat führen, so kann diesem keine wörtliche Bedeutung zukommen.

Infolgedessen kann die Ladungswolke nur eine statistische Bedeutung haben: Unter Verzicht auf die Vorstellung individueller Bahnen fassen wir die Ladungswolke auf als Gesamtheit der möglichen Lagen des Elektrons und denken uns den durchschnittlichen Aufenthalt des Elektrons in jeder Einzellage bestimmt durch die an dieser Stelle herrschende Ladungs-Dichte. Zuerst in Arbeiten von Born¹⁾ begründet, wurde diese statistische Auffassung in einen größeren Rahmen gestellt durch allgemeine Überlegungen von Pauli²⁾, Jordan³⁾, Heisenberg⁴⁾, Dirac⁵⁾, London⁶⁾ u. a.⁷⁾. Nach ihnen wurzelt die Quantentheorie gerade darin, daß die Messung der physikalischen Größen mit einer prinzipiellen Unschärfe behaftet sei, derart, daß bei zwei kanonisch konjugierten Größen die Meßgenauigkeit der einen durch diejenige der anderen bedingt wird (Heisenbergsche „Ungenauigkeits-Relation“). In der Anwendung auf die Schrödingersche Theorie hat man als diese zwei Größen speziell die Energie und die Zeit-Koordinate des Elektrons zu betrachten. In den Eigenzuständen ist die Energie scharf bestimmt; die Zeitbestimmung wird dadurch unmöglich und es entfällt die Vorstellung von zeitlich durchlaufenen Bahnen. Nur die durchschnittliche Verweilzeit des Elektrons an jedem Orte, d. h. die Dichte der Ladungswolke, läßt sich bestimmen.

Es liegt auch ganz im Sinne dieser allgemeinen Theorien, daß die ψ -Funktion selbst eine mathematische Hilfsgröße ist und daß eine eigentliche physikalische Bedeutung erst ihrer (mit e multiplizierten) Norm zukommt, nämlich der Ladungsdichte ρ . Die

¹⁾ M. Born, Zeitschr. f. Phys. **38**, 803 (1926); **40**, 167 (1927).

²⁾ Vgl. das Zitat bei Jordan⁴⁾ auf S. 811.

³⁾ P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **37**, 376 (1926); **40**, 809 (1927); **41**, 797 (1927); **44**, 1 (1927).

⁴⁾ W. Heisenberg, ebenda **40**, 501 (1927); **43**, 172 (1927).

⁵⁾ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 621 (1927).

⁶⁾ F. London, Zeitschr. f. Phys. **40**, 193 (1926).

⁷⁾ M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, ebenda **35**, 557 (1926).

ψ -Funktion entspricht dem, was Jordan „Wahrscheinlichkeits-Amplitude“ nennt, im Gegensatz zu der reellen Wahrscheinlichkeit, die als Norm der im allgemeinen komplexen Wahrscheinlichkeits-Amplitude definiert wird. Einfache Differentialgleichungen aber gelten nicht für die Normen, sondern für ihre Linearfaktoren, die Amplituden — alles in Analogie zu den Verhältnissen in der Schrödingerschen Theorie.

Darüber hinaus möchten wir, wenn auch mit einiger Unbestimmtheit, noch auf eine größere Analogie hinweisen, nämlich auf die Verhältnisse im elektromagnetischen Felde: Die physikalischen, d. h. meßbaren Größen sind hier die Komponenten des Energie-Spannungs-Tensors, also zunächst quadratische Funktionen der Feldstärken. Einfache Differentialgleichungen, nämlich die Maxwell'schen, gelten aber nicht für diese, sondern für ihre Linearfaktoren, die Feldstärken. Auch die Feldstärken kann man als mathematische Hilfsgrößen zur Berechnung der eigentlichen physikalischen energetisch-dynamischen Beziehungen auffassen.

Wenn wir die wellenmechanische Ladungsdichte als statistisches Mittel der früheren Elektronenbahnen bezeichneten, so ist damit nicht gemeint, daß dieses Mittel in gewöhnlicher Weise zu nehmen sei. In der Wellenmechanik ergibt sich ja noch weit außerhalb des Gebietes der früheren Bahnen eine endliche, wenn auch kleine Ladungsdichte, also in Gebieten, wo die gewöhnliche Statistik den Wert Null liefern würde. Es handelt sich also um eine neuartige Statistik, welche zwar verwandt, aber nicht identisch ist mit der gewöhnlichen Statistik der klassisch-mechanischen Bahnen.

B. Symmetrie der Ladungs-Verteilung, insbesondere bei abgeschlossenen Schalen.

Wir betonten bereits bei der Kepler-Bewegung, § 7 C, daß sich die S -Terme, d. h. die Zustände mit $l = 0$, kugel-symmetrisch verhalten, die P -, D -Terme ($l > 0$) dagegen nur axial-symmetrisch. Diese Symmetrie vereinfacht nicht nur die Anwendungen der Theorie, sondern sie ist für die Wiedergabe der physikalischen Tatsachen (vgl. die Beispiele unter E und F) geradezu entscheidend.

Was vom Wasserstoff-Atom gilt, überträgt sich qualitativ auf die komplizierteren Atome. Auch bei diesen sind die S -Terme kugel-symmetrisch. Denken wir uns nämlich nach Kap. 7, § 4 die Wasserstoff-Unähnlichkeit solcher Atome durch ein zentral-symmetrisches, nicht-Coulombsches Zusatz-Feld hervorgerufen, das die Wirkung des Atomrumpfes auf das Serien-Elektron vertritt,

so wird dieses Feld zwar den quantitativen Verlauf der Eigenfunktionen, aber nicht ihre zentrale oder axiale Symmetrie stören können; oder, anders ausgedrückt, das innere Zentralfeld wird zwar den radialen Bestandteil der Eigenfunktion, aber nicht den Winkel-Bestandteil $P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$ beeinflussen.

Die Kugel-Symmetrie der S -Terme ist unmittelbar einleuchtend bei den Alkalien, wo wir nur ein Valenz-Elektron in einem Zustand mit $l = 0$ haben; ebenso bei den Erdalkalien mit zwei Valenzelektronen im gleichen Zustand und allgemein bei einem S -Term, der aus der Überlagerung von lauter kugel-symmetrischen Zuständen ($l = 0$) entspringt. Daß auch bei der Überlagerung von Zuständen, die einzeln zu $l > 0$ gehören, ein sphärisch-symmetrischer Zustand resultiert, sofern nur das resultierende l gleich Null ist (die „Gruppen-Quantenzahl“ \bar{l} , vgl. unter D; $\bar{l} = 0$ ist die allgemeine Definition des S -Terms), kann hier nicht bewiesen werden.

Die Kugel-Symmetrie ist aber nach A. Unsöld¹⁾ auch bei allen abgeschlossenen Schalen ($j = 0$) realisiert. Was eine abgeschlossene Schale ist, läßt sich vollständig nur durch das Paulische Prinzip²⁾ erklären, welches zur Zeit der vierten Auflage dieses Buches noch nicht bekannt war, aber seitdem eine überragende Bedeutung für alle Fragen der Atomphysik, insbesondere für die Theorie des periodischen Systems gewonnen hat. Es besagt, daß bei mehreren Elektronen jeder wohldefinierte Zustand höchstens von einem Elektron inne gehabt werden kann. Und zwar heißt ein Zustand dann wohldefiniert, wenn er durch vier Quantenzahlen gekennzeichnet ist. Als dieses Quadrupel von Quantenzahlen wählen wir am besten:

$$n, l, m \text{ und } m_s.$$

Die drei ersten entsprechen den drei Freiheitsgraden des Elektrons im Wasserstoff-Atom, wie wir sie bisher berücksichtigt haben, nämlich seinen drei Koordinaten r, ϑ, φ , wobei es gleichgültig ist, ob wir für den r -Freiheitsgrad die radiale Quantenzahl n_r , die sich hier in erster Linie darbietet, oder statt ihrer die mehr eingebürgerte Hauptquantenzahl $n = n_r + l + 1$ benutzen. Was aber bedeutet die vierte Quantenzahl, die wir mit m_s bezeichnet haben, woher rührt der ihr entsprechende Freiheitsgrad? Die Antwort³⁾

¹⁾ Münchener Diss. 1927; Ann. d. Phys. 82, 355 (1927).

²⁾ Zeitschr. f. Phys. 31, 765 (1925).

³⁾ Hypothese von Goudsmit und Uhlenbeck, Physica 5, 266 (1925).

hierauf wird zwar nicht von dem Paulischen Prinzip direkt gegeben, ist aber durch dasselbe vorbereitet worden: Dieser vierte Freiheitsgrad liegt im Elektron selbst, nämlich in seinem Drall s , m_s ist die Komponente seines Dralls, und zwar genommen nach derselben Achse, auf die sich auch die magnetische Quantenzahl m (oder ausführlicher geschrieben m_l) bezieht.

Nehmen wir nun noch hinzu, daß die Zahl m_s lediglich der beiden Werte $m_s = \pm \frac{1}{2}$ fähig ist, so können wir den Begriff der vollständigen Schale so definieren: Sie wird gebildet von Elektronen aller derjenigen Zustände m, m_s , die bei gegebenen Werten n, l nach dem Paulischen Prinzip möglich sind. Die Zahl dieser Elektronen ist $2(2l+1)$, wobei der Faktor 2 von den beiden Möglichkeiten für m_s herrührt, während der Faktor $2l+1$ der Gesamtheit der ganzzahligen Werte von m entspricht, die sich aus der Bedingung $-l \leq m \leq +l$ ergeben¹⁾. Wir schreiben die Eigenfunktion ψ und die Ladungsdichte ϱ für irgend eines dieser Elektronen in erster Näherung hin, d. h. unter Vernachlässigung seiner Wechselwirkung mit den übrigen (wobei wir aber die Wirkung des inneren Zentralfeldes in den radialen Bestandteil R aufgenommen denken) und unter Vernachlässigung eines dem Elektronendrall entsprechenden Bestandteils:

$$\psi = \frac{R}{N_r} \frac{P_l^m(\cos \vartheta)}{N_\vartheta} \frac{e^{im\varphi}}{N_\varphi}, \quad \varrho = \frac{R^2}{N_r^2 N_\vartheta^2} \frac{[P_l^m(\cos \vartheta)]^2}{N_\varphi^2}.$$

Hier ist R und N_r von n und l abhängig, aber von m unabhängig; wir nehmen an, daß R auch von der vierten Quantenzahl m_s nicht merklich abhängt. Dasselbe gilt dann von N_r , während N_φ bekanntlich gleich $\sqrt{2\pi}$, also schlechtweg konstant ist. Summiert man nun über alle $2(2l+1)$ Elektronen der vollen Schale, so erhält man, unter Herausziehen aller von m unabhängigen Faktoren:

$$(1) \quad \Sigma \varrho = \frac{2R^2}{N_r^2 N_\vartheta^2} \sum_{-l}^{+l} \frac{1}{N_\varphi^2} [P_l^{|m|}(\cos \vartheta)]^2.$$

Die Schreibweise $P_l^{|m|}$ deutet hier an, daß natürlich $P_l^{-m} = P_l^{+m}$ ist. Die summierte Dichte ist, in derselben Näherung, mit der wir die Wechselwirkung der Elektronen vernachlässigt haben, zugleich die Ladungsdichte, die unserer Schale entspricht. Unsere Be-

¹⁾ Der Gebrauch negativer Werte von m (vgl. Anm. 1 von S. 68) ist für das Folgende sehr bequem.

hauptung geht dahin, daß sie von ϑ unabhängig, also sphärisch-symmetrisch ist¹⁾.

Der Beweis gründet sich auf einen seit altersher bekannten Satz über Kugelfunktionen, das Additionstheorem derselben: Sind ϑ, φ und ϑ', φ' zwei Punkte auf der Einheitskugel und Θ ihr sphärischer Abstand, derart, daß

$$\cos \Theta = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos (\varphi - \varphi'),$$

so gilt

$$(2) \quad P_l(\cos \Theta) = \sum_{-l}^{+l} \frac{(l - |m|)!}{(l + |m|)!} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) P_l^{|m|}(\cos \vartheta') e^{im(\varphi - \varphi')}.$$

Setzt man hierin $\vartheta = \vartheta'$ und $\varphi = \varphi'$, so wird $\cos \Theta = 1$ und es ergibt sich

$$(2a) \quad P_l(1) = \sum_{-l}^{+l} \frac{(l - |m|)!}{(l + |m|)!} [P_l^{|m|}(\cos \vartheta)]^2.$$

Die rechte Seite ist aber nach § 6, Gl. (30) bis auf den Faktor $\frac{(2l+1)}{2}$

mit unserer Summe in (1) identisch; die linke Seite ist nach Gl. (12a) in § 2 gleich 1. Also wird in der Tat unsere Ladungsverteilung (1) von ϑ unabhängig, d. h. kugel-symmetrisch.

Gewöhnlich entstellt man den symmetrischen Aufbau von (2), indem man schreibt:

$$(3) \quad \begin{cases} P_l(\cos \Theta) = P_l(\cos \vartheta) P_l(\cos \vartheta') \\ \quad + 2 \sum_1^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \vartheta) P_l^m(\cos \vartheta') \cos m(\varphi - \varphi'). \end{cases}$$

Der Vorteil unserer Benutzung negativer m sowie unserer exponentiellen Schreibweise leuchtet beim Vergleich von (2) und (3) ein. Wir können unserer Gl. (2) sogar eine noch symmetrischere Form geben, wenn wir von den konventionell normierten P_l^m zu den rationell normierten, d. h. durch $N = N_\vartheta N_\varphi$ dividierten Funktionen — wir wollen sie Π_l^m nennen — übergehen. Dann erweist sich (2) gleichbedeutend mit

$$(4) \quad \Pi_l(\cos \Theta) \Pi_l(1) = \sum_{-l}^{+l} \Pi_l^m(\cos \vartheta) \Pi_l^m(\cos \vartheta') e^{im(\varphi - \varphi')}.$$

¹⁾ Unsöld geht (l. c.) zum Nachweis der Kugel-Symmetrie von der Störungsenergie aus. Der im Text eingeschlagene einfachere Weg, direkt die Dichten zu überlagern, ist vom Verfasser schon angedeutet in der Physik. Zeitschr. 28, 238 (1927).

In dieser Form ergibt sich das Additionstheorem unmittelbar als Spezialfall eines allgemeinen Satzes über Entwicklung nach Eigenfunktionen, wie A. Unsöld, l. c., im Anschluß an eine Vorlesung des Verfassers mitteilt. Statt dessen können wir Gl. (2) auch so beweisen: Die linke Seite ist eine in ϑ , φ und ϑ' φ' symmetrische, auf der ganzen Kugel-Oberfläche stetige Kugelflächen-Funktion l -ten Grades, d. h. eine Lösung der partiellen Differentialgleichung (1b) in § 2. Die allgemeinste Form einer solchen Lösung wird durch die rechte Seite von (2) gegeben, sofern wir in jedem Gliede den numerischen Koeffizienten unbestimmt lassen; wir nennen ihn c_m , wobei $c_{-m} = c_m$ sein muß. Die c_m lassen sich nun sukzessive bestimmen: Wir setzen wie in (2a) $\vartheta = \vartheta'$, $\varphi = \varphi'$ und erhalten, ganz analog wie dort:

$$(5) \quad \sum_{-l}^{+l} c_m [P_l^m(x)]^2 = 1, \quad x = \cos \vartheta.$$

Machen wir hier $x = 1$, so verschwinden alle P_l^m für $|m| > 0$ wegen des Faktors $\sin^m \vartheta = (1 - x^2)^{m/2}$ und wir erhalten

$$c_0 [P_l(1)]^2 = c_0 = 1,$$

wie es nach Gl. (2) oder (3) sein soll. Indem wir das Glied mit c_0 in (5) nach rechts hinübernehmen und mit $1 - x^2$ dividieren, entsteht aus (5) [vgl. (25a) in § 6; der Faktor 2 auf der linken Seite rührt von $m = \pm 1$ her]:

$$2 c_1 [P_l'(x)]^2 + \dots = \frac{1 - [P_l(x)]^2}{1 - x^2} = P_l'(1) + \dots,$$

wo die nicht hingeschriebenen Glieder für $x = 1$ verschwinden. Läßt man nun wieder $x = 1$ werden, so folgt

$$c_1 = \frac{1}{2 P_l'(1)} = \frac{1}{l(l+1)},$$

vgl. die Darstellung (25) in § 6. Dies aber stimmt mit dem Koeffizienten $\frac{(l-1)!}{(l+1)!}$ in (2) überein. So geht es fort. Gl. (2) kann also auch auf diesem Wege als bewiesen gelten.

Man versteht ohne weiteres, wie vereinfachend diese Kugel-Symmetrie alle Betrachtungen über die Fernwirkung der abgeschlossenen Schalen beeinflussen wird. Vergleichsweise denke man an das von G. N. Lewis ausgebildete Modell der Achterschale, nämlich an das statische Oktett. Auch dieses besitzt vermöge seiner regulären Würfel-Anordnung einen hohen Grad von Symmetrie, derart, daß das Dipol- und Quadrupol-Moment seiner Ladungsverteilung verschwindet. Aber es bleiben höhere Multipol-Momente übrig, deren Fernwirkung man vorübergehend (vgl. unter F) zur Erklärung der Kristallgitter-Kräfte heranziehen wollte. Dem-

gegenüber besagt unser Satz, daß für die Achterschale und für alle Arten abgeschlossener Schalen (auch die stabilen Moleküle besitzen im allgemeinen abgeschlossene Schalen) die Multipol-Momente beliebiger Ordnung in erster Näherung (d. h. unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen) verschwinden.

C. Die nicht abgeschlossenen Schalen und ihre magnetischen Momente.

Wir können die abgeschlossenen Schalen, ähnlich wie den ehemaligen Elektronen-Kubus als elektrostatische Systeme bezeichnen: Wegen der Kugel-Symmetrie gibt es keine Vorzugsrichtung für eine etwaige Strömung der Ladung. Anders die nicht abgeschlossenen Schalen; diese können, ähnlich wie die früheren Elektronenbahnen, mit Systemen stationärer Ströme verglichen werden. Der Grund liegt in einer Beziehung, die Schrödinger¹⁾ als Erhaltungsgleichung der Elektrizität deutet und zur allgemeinen Definition der Stromkomponenten benutzt.

Wir gehen mit Schrödinger aus von den „Zeitgleichungen“ (13) und (13a) in § 5, die wir so schreiben:

$$(6) \quad \begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{h}{4\pi im} \left(\Delta - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \right) u, \\ \frac{\partial u^*}{\partial t} = -\frac{h}{4\pi im} \left(\Delta - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \right) u^*. \end{cases}$$

Wir multiplizieren die erste Gleichung mit u^* , die zweite mit u und addieren, wobei sich das Glied mit V heraushebt:

$$(6a) \quad \frac{\partial}{\partial t} u u^* = \frac{h}{4\pi im} (u^* \Delta u - u \Delta u^*).$$

Zur Umformung der rechten Seite erinnern wir an den Formalismus beim Greenschen Satz: Es gilt für irgend zwei Funktionen u und u^* :

$$\begin{aligned} u^* \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - u \frac{\partial^2 u^*}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(u^* \frac{\partial u}{\partial x} - u \frac{\partial u^*}{\partial x} \right), \\ \dots \dots \dots & \dots \dots \dots \\ u^* \Delta u - u \Delta u^* &= \text{div} (u^* \text{grad } u - u \text{grad } u^*), \end{aligned}$$

also ist wegen (6a):

$$(7) \quad \frac{\partial}{\partial t} (u u^*) + \frac{h}{4\pi im} \text{div} (u \text{grad } u^* - u^* \text{grad } u) = 0.$$

¹⁾ S. 137 der vierten Mitteilung.

Diese Beziehung hat die Form der hydrodynamischen Kontinuitätsgleichung. So gut wie wir $e u u^*$ mit der Ladungsdichte ρ identifizieren, werden wir

$$(8) \quad S = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi i} (u \operatorname{grad} u^* - u^* \operatorname{grad} u)$$

der Stromdichte (entsprechend der hydrodynamischen Impulsdichte ρv) gleichsetzen. So gut wie die Kontinuitätsgleichung die Erhaltung der Masse in Raum und Zeit ausspricht, verbürgt unsere mit e multiplizierte Gl. (7) die Erhaltung der Ladung in Raum und Zeit: die Ladung ρ ändert sich nur in dem Maße, als sie von der Strömung S zu- oder abgeführt wird. Gl. (7) verbürgt zugleich, wie Schrödinger betont, die Persistenz der Normierung. Integrieren wir nämlich (7) über den Raum, so verschwindet das zweite Glied; das erste besagt dann die Zeit-Unabhängigkeit der Größe $\int u u^* d\tau$; wir waren daher berechtigt, sie allgemein auf 1 zu normieren.

Die vorstehenden Überlegungen gelten zunächst nur für ein Elektron. Um sie auf ein System von mehreren Elektronen, z. B. auf eine Elektronen-Schale anwenden zu können, erinnern wir an den Übergang in § 1 von der Wellengleichung (11) für ein Elektron zu Gl. (12) für mehrere Teilchen. Dieser Übergang überträgt sich auf die vorstehenden Zeitgleichungen (6); die daraus folgende Gl. (7) bleibt der Form nach bestehen, aber es bezieht sich das Zeichen div jetzt auf die Koordinaten x_a, y_a, z_a aller Teilchen (dabei wird der Faktor m bei verschiedenen Massen der Teilchen offenbar mit dem Index a zu versehen und hinter das Zeichen der Divergenz zu schreiben sein). Die Erhaltung der Ladung spielt sich also zunächst im mehrdimensionalen Phasenraum ab; ebenso ist S mehrdimensional definiert, entsprechend der verallgemeinerten Bedeutung des „Gradienten“. Wir können aber sofort zu einer dreidimensionalen Erhaltungsgleichung für die Ladung eines Teilchens gelangen, wenn wir nach den Koordinaten aller übrigen integrieren. Dann verschwinden alle Glieder des Divergenz-Ausdrucks, die sich auf die Koordinaten dieser anderen Teilchen beziehen; die Gln. (7) und (8) und die Zeichen div , grad gelten wieder im ursprünglichen dreidimensionalen Sinne, sofern man nur unter $u u^*$ und $u \operatorname{grad} u^*$ usw. die in dem angegebenen Sinne integrierten Größen versteht. Wir begründen so die schon früher (§ 7, D) mitgeteilte Regel zur Bestimmung der dem einzelnen Teilchen zuzuschreibenden

Ladungsverteilung und erweitern sie durch die gleichzeitige Bestimmung der zugehörigen Strömung S .

So wie wir in § 5 außer von der Dichte ϱ eines Zustandes auch von der Dichte ϱ_{nm} des Überganges zwischen den beiden Zuständen n und m sprachen, so wollen wir außer dem Strome S , der zu einem Zustand u gehört, auch einen Strom S_{nm} definieren, der sich aus zwei Zuständen n und m berechnet und der daher zu dem Übergang $m \rightarrow n$ gehört. Wir versehen zu dem Ende u in der ersten Gl. (6) mit dem Index n , u^* in der zweiten mit dem Index m , multiplizieren die erste mit u_m^* , die zweite mit u_n und erhalten statt (6a):

$$\frac{\partial}{\partial t} (u_n u_m^*) = \frac{\hbar}{4\pi i m} (u_m^* \Delta u_n - u_n \Delta u_m^*),$$

und daher wegen des Greenschen Satzes statt (7)

$$\frac{\partial}{\partial t} (u_n u_m^*) + \frac{\hbar}{4\pi i m} \operatorname{div} (u_n \operatorname{grad} u_m^* - u_m^* \operatorname{grad} u_n) = 0.$$

Dies bedeutet eine Kontinuitätsgleichung für die Dichte

$$\varrho_{nm} = e u_n u_m^*;$$

infolgedessen sind wir berechtigt, die Größe

$$(8a) \quad S_{nm} = \frac{e}{m} \frac{\hbar}{4\pi i} (u_n \operatorname{grad} u_m^* - u_m^* \operatorname{grad} u_n)$$

als verallgemeinerte „Stromdichte“ aufzufassen.

Die in (8) definierten Größen $S = S_{nn}$ bilden die Diagonalelemente der „Strommatrix“ S_{nm} , d. h. eines zwei-dimensionalen Größen-Schemas, dessen einzelne Elemente den Übergängen (insbesondere in der Diagonalen den Zuständen selbst) zugeordnet sind.

Auch die Strömung S bzw. S_{nm} werden wir statistisch aufzufassen haben: S bedeutet den wahrscheinlichen Wert der Ladung, die in der Zeit 1 nach der Richtung des Vektors S durch eine senkrecht zu dieser Richtung gestellte Fläche 1 hindurchgeht.

Wir wenden Gl. (8) zunächst an auf das Ein-Elektronen-Kepler-Problem in einem stationären Zustand. Dabei wollen wir aus guten Gründen (s. unten) an unserer Übung, die ψ -Funktion komplex mit dem Faktor $e^{im\varphi}$ zu schreiben, festhalten. Man erkennt nämlich aus der allgemeinen Form des Ausdrucks (8), daß die Komponente von S nach jeder Koordinate verschwinden muß, von der ψ in reeller Weise abhängt. Denn S ist bis auf den Faktor

$\frac{e}{m} \frac{\hbar}{2\pi}$ der imaginäre Teil von $\psi \operatorname{grad} \psi^*$ und dieser ist Null,

wenn nicht nach einer Koordinate differenziert wird, die in ψ imaginär vorkommt. Nehmen wir z. B. die Koordinaten r und ϑ beim Kepler-Problem. Hier haben wir:

$$u = \psi \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} Et}, \quad \psi = R \cdot P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad u^* = \psi^* e^{-\frac{2\pi i}{h} Et},$$

$$\psi^* = R \cdot P_l^m(\cos \vartheta) e^{-im\varphi}, \quad \text{grad}_r = \frac{\partial}{\partial r}, \quad \text{grad}_\vartheta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta},$$

also

$$u \frac{\partial u^*}{\partial r} = R \frac{dR}{dr} [P_l^m(\cos \vartheta)]^2,$$

$$u \frac{\partial u^*}{r \partial \vartheta} = \frac{R^2}{r} P_l^m(\cos \vartheta) \frac{d}{d\vartheta} P_l^m(\cos \vartheta),$$

welche beiden Ausdrücke reell sind. Also folgt aus (8)

$$S_r = S_\vartheta = 0.$$

Anders für die φ -Richtung. Für diese gilt

$$\text{grad}_\varphi = \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

$$u \text{grad}_\varphi u^* = \frac{R^2 [P_l^m(\cos \vartheta)]^2}{r \sin \vartheta} (-im) = -\frac{im |\psi|^2}{r \sin \vartheta}$$

und nach (8) (wir schreiben für die Elektronenmasse μ , um die Kollision mit der Quantenzahl m zu vermeiden):

$$(9) \quad S_\varphi = -\frac{e}{\mu} \frac{h}{2\pi} \frac{m |\psi|^2}{r \sin \vartheta}.$$

Es ergibt sich also (wenn nicht gerade $m = 0$ ist) eine stationäre, kreisförmige Strömung um die Polarachse $\vartheta = 0$, überall da, wo Ladung $|\psi|^2$ vorhanden ist, also eigentlich im ganzen unendlichen Raum.

Von der Strömung gehen wir über zu ihrem magnetischen Moment M , dessen Achse natürlich die Richtung $\vartheta = 0$ hat. Wir berechnen es nach der Regel: Magnetisches Moment = Stromstärke (elektromagnetisch) mal umflossener Fläche. Dem spezifischen Strome S_φ entspricht im „Querschnitt“ $d\sigma$ (senkrecht zu φ) die Stromstärke $S_\varphi d\sigma$ oder elektromagnetisch $\frac{1}{c} S_\varphi d\sigma$; die umflossene Fläche ist $\pi r^2 \sin^2 \vartheta$. Der Beitrag von $d\sigma$ zum magnetischen Moment wird also

$$dM = -\frac{e}{\mu} \frac{h}{2\pi c} m |\psi|^2 \pi r \sin \vartheta d\sigma = -\frac{e}{\mu} \frac{h}{4\pi c} m |\psi|^2 d\tau,$$

wo $d\tau = 2\pi r \sin \vartheta d\sigma$ den Rauminhalt der kreisförmigen Röhre bedeutet, die aus $d\sigma$ durch Rotation um die Achse $\vartheta = 0$ entsteht. Aufsummierung aller solchen Beiträge liefert wegen der Normierungs-Bedingung $\int |\psi|^2 d\tau = 1$:

$$(10) \quad M = -\frac{e}{\mu} \frac{h}{4\pi c} m.$$

Wir finden also genau m „Bohrsche Magnetonen“ [vgl. Kap. 2, S. 148, Gl. (15); das negative Vorzeichen weist auf die negative Ladung des Elektrons hin]. Diese einfache wellenmechanische Begründung eines durch die frühere Quantentheorie geforderten Zusammenhanges sehen wir mit E. Fermi¹⁾ als eine schöne Bestätigung des Schrödingerschen Ansatzes (8) an.

Bevor wir auf die allgemeinen Konsequenzen unseres Resultates eingehen, müssen wir ein naheliegendes Bedenken zerstreuen. Wir erhielten einen von Null verschiedenen Strom S , wie hervorgehoben, nur aus unserer in bezug auf φ komplexen Form von ψ . An sich könnten wir aber in ψ zum reellen Teil übergehen und statt $e^{im\varphi}$ schreiben $\cos m\varphi$ oder etwas allgemeiner $\cos(m\varphi - \alpha)$. Dann würden wir nach den obigen Ausführungen erhalten $S_\varphi = 0$. Diese scheinbare Schwierigkeit klärt sich folgendermaßen: Die mathematische Auszeichnung unserer Polarachse ist nur berechtigt, wenn diese Achse auch physikalisch ausgezeichnet ist, z. B. durch ein in dieser Richtung angebrachtes Magnetfeld. Dann ist aber die Benutzung von $e^{im\varphi}$ nicht mehr willkürlich, sondern notwendig. Das Magnetfeld unterscheidet ja im Zeeman-Effekt die beiden Umlaufsrichtungen des Elektrons (d. h. die beiden Ansätze $e^{\pm im\varphi}$) und verschafft ihnen verschiedene Energieniveaus (Eigenwerte). Die vorstehende Rechnung ist also vollkommen legitim im Falle eines Magnetfeldes H und daher auch im Limes $H = 0$ (vgl. Kap. 2, § 8), wo die Eigenfunktionen des Zeeman-Effekts in die des Kepler-Problems übergehen, aber die Richtung des Magnetfeldes physikalisch ausgezeichnet bleibt. Daß die Wellenmechanik keine elektrische Strömung und kein magnetisches Moment liefert, wenn wir das entartete Kepler-Problem betrachten und es nicht als Limes eines Zeeman-Problems behandeln, also nicht die dann erforderliche komplexe Form der Eigenfunktion benutzen, ist kein Fehler, sondern ein Verdienst der Wellenmechanik. Ebenso wie die Bahnen der älteren Theorie ohne Magnetfeld jede Lage im Raume haben konnten,

¹⁾ Nature, Dezember 1926, S. 876.

hat auch die elektrische Strömung der Wellenmechanik ohne Magnetfeld eine unbestimmte Orientierung. Indem die Wellenmechanik stets statistisch mittelt, ist es begreiflich, daß sie im entarteten Kepler-Problem zu der Aussage: $S = 0$, $M = 0$ gelangt.

Nun können wir die Fragen beantworten, die sich auf Strömung und Magnetismus in einer abgeschlossenen oder nicht abgeschlossenen Schale beziehen. Rechnen wir in erster Näherung, d. h. unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den die Schale konstituierenden Elektronen, so dürfen wir die Ströme dieser Elektronen so wie unter B ihre Dichten überlagern. In der Tat werden wir im nächsten § sehen, daß Strom und Dichte zusammen eine höhere Einheit (einen „Vierervektor“) bilden. Auch entnehmen wir unmittelbar aus (7) und den anschließenden Erörterungen über Mehr-Elektronen-Systeme, daß die Superposition der Ströme mit derjenigen der Dichten Hand in Hand geht. Aus den Strömen berechnet sich aber das magnetische Moment; infolgedessen superponiert sich auch dieses aus den magnetischen Momenten der einzelnen Elektronenzustände. Aus (10) folgt also

$$(11) \quad M = \Sigma m \text{ Magnetonen.}$$

Eine nicht abgeschlossene Schale ist daher im allgemeinen paramagnetisch, (11) gibt die Komponente des paramagnetischen Momentes nach der Achse des Magnetfeldes an. Gleichzeitig zeigt sich, daß die abgeschlossene Schale unmagnetisch (besser diamagnetisch) ist; denn für diese wird Σm vermöge des Paulischen Prinzips gleich Null, da m in einer solchen Schale der Reihe nach alle $2l + 1$ -Werte zwischen $-l$ und $+l$ annimmt. Die letzte Aussage bleibt auch bestehen, wenn wir außer dem Magnetismus der Ströme S (der „umlaufenden Elektronen“) auch den Eigen-Magnetismus der Elektronen (der „rotierenden Elektronen“) mitrechnen. Denn diese letzteren Beiträge heben sich paarweise auf, indem nach dem Paulischen Prinzip die Gesamtzahl der Elektronen in einer abgeschlossenen Schale $2(2l + 1)$ ist und zu jedem Elektron mit m und $m_s = +\frac{1}{2}$ ein zweites mit m und $m_s = -\frac{1}{2}$ gehört.

D. Individuelles l und Gruppen-Quantenzahl \bar{l} . Räumliche Quantelung.

Den im vorstehenden geschilderten Sachverhalt können wir in ein einfaches Bild zusammenfassen: Bei einem Elektron von gegebenem l deuten wir l als Vektor (Impulsmoment des Elektronen-Umlaufs im alten Sinne oder des Stromes im jetzigen Sinne). Das

magnetische Moment des Stromes nach der z -Achse bestimmt sich aus der Projektion m von l auf diese Achse. Den $2l + 1$ möglichen Werten von m , nämlich $-l \leq m \leq +l$ entsprechen $2l + 1$ mögliche Lagen von l , die Fig. 8 darstellt, wobei natürlich jede Lage auf einem Kegel um die z -Achse gedreht werden kann. Wir kommen so zum wellenmechanischen Analogon der „räumlichen Quantelung“ aus Kap. 2, § 8. Die Strömung ist sozusagen latent, bis wir sie durch ein angelegtes Magnetfeld richten und zeigt auch dann nur die Komponente ihres Momentes nach der Achse des Magnetfeldes, d. h. die Projektion m des Momentenvektors auf diese Achse. Unsere Figur geht etwas, aber nicht wesentlich über den analytischen Tatbestand der Wellenmechanik hinaus und faßt diesen bequem zusammen.

Nun berücksichtigen wir neben l den Elektronendrall s , also neben m_l (wofür wir bisher einfach m geschrieben hatten) die magnetische Quantenzahl $m_s = \pm 1/2$. Die Summe beider $m = m_l + m_s$ ist dann nicht mehr ganzzahlig mit den Maximalwerten $\pm l$, sondern halbzahlig mit den Maximalwerten $\pm (l + 1/2)$ und $\pm (l - 1/2)$. Die Anzahl der m -Werte ist nicht mehr $(2l + 1)$, sondern $2(2l + 1)$ wegen der hinzukommenden doppelten Möglichkeit für $m_s = \pm 1/2$, wie wir schon am Schluß des vorigen Abschnittes C sahen. Wir zerlegen diese Zahl in zwei Gruppen von $(2l + 2)$ - bzw. von $2l$ -Werten und ordnen sie den zwei Werten zu:

$$(12) \quad j = l + s = l + 1/2 \quad \text{bzw.} \quad j = |l - s| = |l - 1/2|.$$

Indem wir also den Elektronendrall hinzunehmen, kommen wir auf wellenmechanischem (oder pseudo-wellenmechanischem) Wege zur Einführung der „inneren Quantenzahl“ j , die in Kap. 8 die beherrschende Rolle für die Systematik der Spektren gespielt hat. Das Neue ist, daß wir diese Zahl jetzt schon beim einzelnen Elektron, also beim Wasserstoff-Atom, einführen, während wir früher glaubten, j erst bei den Multiplett-Strukturen nötig zu haben.

Denken wir uns Fig. 8 statt mit der ganzen Zahl l mit den halben Zahlen $j = l \pm 1/2$ konstruiert, so werden zugleich mit j auch die zugehörigen $m = m_l + m_s$ halbzahlig und ihre Anzahl für beide j -Werte gleich $2j + 1$, also, wie oben angegeben, gleich

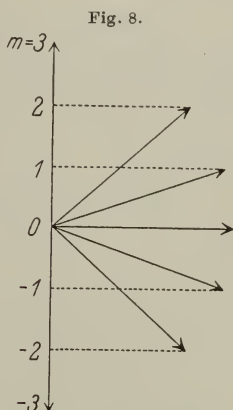


Fig. 8.

Räumliche Quantelung.
Magnetische Quantenzahl m
und azimutale Quantenzahl l
für $l = 3$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$.

$2l + 2$ bzw. gleich $2l$. Natürlich kommt bei $l = 0$ (S -Term) von den beiden j -Werten $j = l \pm \frac{1}{2}$ der negative in Fortfall, wie in (12) durch das Zeichen $||$ angedeutet wurde. Der S -Term erweist sich so als einfach, alle übrigen Terme als doppelt, wie die Terme der Alkalien.

Nachdem Landé wiederholt auf den alkali-ähnlichen Charakter der Röntgenterme hingewiesen hatte und nachdem die Röntgenterme seit 1916 als wasserstoff-ähnlich bekannt waren, wurde im Jahre 1926, Hand in Hand mit der Entdeckung des Kreisel-Elektrons, der alkali-ähnliche Dublett Charakter der Wasserstoff-Terme allgemein anerkannt. Dieser bedingt eine Bezifferung der Feinstruktur-Niveaus mit zwei Quantenzahlen j (halbzahlig) und l (ganzzahlig) an Stelle der früheren Bezifferung mit der einen Quantenzahl $k = l + 1$. Als Folge hiervon ergeben sich abgeänderte Auswahlregeln und gewisse schwache, aber experimentell nachgewiesene Komponenten der Feinstruktur, sowie anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt, alles in Übereinstimmung mit den Alkalien. Wir kommen darauf im nächsten § zurück. Hier soll nur noch betont werden, daß die Systematik der Spektren durch die neue Klassifikation des Wasserstoffs einen schönen Abschluß erhält: Der „Wechselsatz“ (Kap. 8, § 2) gilt jetzt ausnahmslos bis zu den ersten Stellen des periodischen Systems hinunter; auf Lithium, Dublett-Spektrum, folgt Helium mit Singulett- und Triplett-Spektren und schließlich Wasserstoff mit einem typischen Dublett-Spektrum.

Wir gehen jetzt von dem einzelnen Elektron zu einer Gruppe von mehreren Elektronen über, wobei wir zunächst von dem Elektronendrall wieder absehen wollen. Die Elektronen können dabei gleiches oder verschiedenes l haben und können der gleichen Schale oder verschiedenen Schalen angehören (gleiches oder verschiedenes n haben). Sie werden auf die gleiche magnetische Achse bezogen; ihre Wechselwirkung (soweit nicht in das S. 100 genannte Zentralfeld eingerechnet) wird wie unter B und C vernachlässigt. Dann addieren sich die Ströme S und daher auch die magnetischen Quantenzahlen m [s. Gl. (11) unter C]. Wir erhalten also für die „magnetische Quantenzahl \bar{m} der Gruppe“:

$$(13) \quad \bar{m} = \sum m_\nu,$$

worin der Index ν die einzelnen Elektronen unterscheidet. Definieren wir nun die „azimutale Quantenzahl \bar{l} der Gruppe“ als das positive Maximum der möglichen Werte von \bar{m} (es ist das dieselbe Definition, die nach Fig. 8 für das einzelne l_ν im Verhältnis zu den möglichen Werten von m_ν gilt), so haben wir für \bar{l} die Beziehung:

$$(14) \quad \bar{l} = \sum \bar{l}_\nu.$$

Der Pfeil bedeutet, daß wir die l_v vektoriell zusammensetzen haben, wobei aber im Sinne der Fig. 8 jedes l_v nur solche Lagen gegen die magnetische Achse haben soll, daß seine Projektion auf diese Achse ganzzahlig ($= m_v$) wird. Dann ergibt sich auch für die Projektion von \bar{l} auf diese Achse ein ganzzahliger Wert, nämlich der Wert \bar{m} aus Gl. (13). Gl. (14) soll hiernach ausdrücken, daß \bar{l} alle ganzzahligen positiven Werte annehmen kann, die sich durch Addition oder Subtraktion aus den l_v zusammensetzen lassen:

$$(14a) \quad \bar{l}_{\max} \geq \bar{l} \geq \bar{l}_{\min}.$$

Als Beispiel betrachten wir etwa zwei Elektronen mit

$$l_1 = 1, \quad l_2 = 2.$$

Dann gilt nach (14a)

$$l_2 + l_1 \geq \bar{l} \geq |l_2 - l_1|,$$

also

$$\bar{l} = 3 \text{ oder } 2 \text{ oder } 1.$$

Dies bedeutet in der spektroskopischen Nomenklatur entweder einen *F*-Term ($\bar{l} = 3$) oder einen *D*-Term ($\bar{l} = 2$) oder einen *P*-Term ($\bar{l} = 1$). An die Stelle der früheren Tabelle 47 von S. 496 tritt nämlich jetzt wegen der abgeänderten Benennung der azimutalen Quantenzahl $\bar{l} = k - 1$ und bei Benutzung großer statt kleiner Termsymbole (gemäß einem amerikanischen Vorschlage) die folgende Tabelle 2:

Tabelle 2.

$\bar{l} =$	0	1	2	3	4	5...
	S-	P-	D-	F-	G-	H-... Term

derart, daß bei mehreren Elektronen nicht die azimutale Quantenzahl l eines einzelnen „Leuchtelektrons“, sondern die azimutale Gruppen-Quantenzahl \bar{l} das Term-Symbol und den Term-Charakter bestimmen soll. Dies ist sachgemäß, weil z. B. die Anzahl der magnetischen Aufspaltungen und damit zugleich das Quantengewicht des Terms (vgl. Kap. 8, S. 651), beide zunächst ohne Elektronendrall gerechnet, durch die Gruppen-Quantenzahl \bar{l} gegeben werden. Wir prüfen dies an unserem Beispiel. Zu dem *F*-Term gehören sieben magnetische Niveaus ($\bar{m} = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$), zu dem *D*-Term fünf ($\bar{m} = \pm 2, \pm 1, 0$), zu dem *P*-Term drei ($\bar{m} = \pm 1, 0$); das sind im ganzen 15. Die gleiche Zahl ergibt sich, wenn wir alle möglichen Werte von m_1 (nämlich drei) mit allen möglichen Werten von m_2 (nämlich fünf) kombinieren.

Die vorstehenden Bemerkungen sind naturgemäß sehr unvollständig. Genauer ließe sich die Systematik der Terme erst beschreiben auf Grund der genaueren Theorie des magnetischen Elektrons, die wir in Kap. II, § 10 entwickeln werden. Dabei wird sich zeigen, daß der „Bahnimpuls“ des einzelnen Elektrons nicht konstant gleich der azimutalen Quantenzahl l ist, sondern daß nur die an die Stelle von j tretende Größe als eigentliche Integrations-Konstante auftritt. Dasselbe würde bei mehreren Elektronen von der Gruppen-Quantenzahl \bar{l} und der mit ihr zusammenhängenden inneren Quantenzahl j gelten. Trotzdem geben die vorstehenden Regeln die Richtlinien an, nach denen sich die Theorie der Spektren entwickelt hat und nach denen man sich auch weiterhin in den verwickelten Spektren zu orientieren haben wird.

E. Wirkungssphäre bei Zusammenstößen, vermeintliche Doppelbrechung im Magnetfelde.

Wie wir unter B gesehen haben, ist die Ladung q sphärisch verteilt im Falle eines S -Terms ($l = 0$) und im Falle einer abgeschlossenen Schale ($j = 0$). Der erste Fall liegt vor im Grundzustande des Wasserstoff-Atoms und der ihm analogen Alkalien; der zweite Fall z. B. im Grundzustande des Heliums, des Hg, aber auch bei Molekülen wie H_2 , O_2 . Zugleich mit der Ladung haben auch die Kraftfelder solcher Atome oder Moleküle sphärische Symmetrie. Wir müssen also schließen, daß die Zusammenstöße, die ja durch die Reaktionen der Kraftfelder geregelt werden, wie in der klassischen kinetischen Gastheorie nach Art isotroper Kugeln erfolgen.

Dagegen war die Symmetrie der früheren Atom-Modelle nicht die einer Kugel, sondern die einer Scheibe, z. B. im Grundzustande des Wasserstoff-Atoms, wo die Atom-Dimensionen in der Ebene des umlaufenden Elektrons jedenfalls größer sein müßten, als in der Richtung senkrecht dazu.

Nun haben wir im Stern-Gerlach-Versuch ein Mittel, um diese vermeintlichen Atom-Scheiben einander parallel zu richten. Würde nämlich das paramagnetische Moment (gleich einem Magneton beim H-Atom und bei den Alkalien im Grundzustande) von dem umlaufenden Elektron herrühren (in Wirklichkeit rührt es von der Struktur des Elektrons her), so würde die magnetische Achse senkrecht zur Bahnebene stehen müssen und sich parallel oder antiparallel zu den Kraftlinien des äußeren Magnetfeldes stellen. Diese Einstellung ist tatsächlich nachgewiesen, nicht nur bei Ag und den

Alkalien (vgl. Kap. 2, S. 146), sondern auch beim H-Atom¹). Sie besteht auch in der Wellenmechanik zu Recht, wie wir im vorangehenden Abschnitt gesehen haben, ohne aber hier, wie nach der alten Vorstellung, eine verschiedene Ausdehnung der Wirkungssphäre nach verschiedenen Richtungen im Gefolge zu haben.

Hieran knüpft ein Versuch von R. Fraser²) mit Wasserstoff-Kanalstrahlen an. Die H^+ -Teilchen (Protonen), die auch nach der älteren Theorie ein kugel-symmetrisches Feld haben und daher die Entscheidung zwischen alter und neuer Theorie stören würden, wurden unmittelbar vor dem Eintritt in den Versuchsraum durch ein elektrisches Feld herausgeholt. Die neutralen H-Teilchen fielen auf eine Thermosäule und wurden durch diese galvanometrisch gezählt, und zwar abwechselnd mit und ohne Magnetfeld, wobei die magnetischen Kraftlinien parallel zur Richtung des Kanalstrahls verliefen. Nach der alten Theorie müßten mit Feld die Zusammenstöße häufiger und daher die Galvanometer-Ausschläge geringer sein als ohne Feld, weil dann alle H-Atome dem Restgas (H_2 oder Argon) ihre volle Scheibe zukehren würden, während ohne Feld je nach der zufälligen Orientierung des Atoms nur ein Bruchteil der Scheibe als Stoßquerschnitt zur Geltung käme. Tatsächlich zeigte sich aber kein Unterschied in den Ausschlägen mit und ohne Feld. Dies entspricht der neuen Theorie, nach der das H-Atom kugel-symmetrisch ist und daher sein Stoßquerschnitt durch die magnetische Orientierung nicht beeinflußt wird.

Schon in seiner ersten grundlegenden Note über die Theorie der „Richtungsquantelung im Magnetfelde“ schloß Stern³) aus den damals herrschenden Modell-Vorstellungen, daß die magnetische Orientierung der Atome zu einer Doppelbrechung führen müßte, die, wenn real, sich in zahlreichen früheren Untersuchungen z. B. mit Na-Dampf hätte zeigen müssen. Diese Doppelbrechung würde von der Stärke des Magnetfeldes unabhängig und auch in weitem Abstände von den Stellen anomaler Dispersion zu erwarten sein. In der Tat: Wenn alle Atome z. B. im Na-Dampf magnetisch gerichtet sind und man schickt einen Lichtstrahl senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien hindurch, so liegen nach der Vorstellung von der Scheiben-Symmetrie die beiden elektrischen Komponenten, in die man die natürliche Lichtschwingung zerlegen kann, verschieden

¹) E. Wrede, Zeitschr. f. Phys. 41, 569 (1927).

²) Proc. Roy. Soc. 114, 212 (1927).

³) Zeitschr. f. Phys. 7, 249 (1921).

zum Atom: die eine zu den magnetischen Kraftlinien parallel steht senkrecht zur Bahnebene, die andere liegt in der Bahnebene. Sie würden verschiedene Reaktionen des Valenzelektrons hervorrufen und daher verschiedene Fortpflanzungs-Geschwindigkeit haben müssen. Mit anderen Worten: Es müßte magnetische Doppelbrechung auftreten, unabhängig von der Magnetstärke. Daß dies nicht der Fall ist, wurde von verschiedenen Seiten nachgeprüft. Die letzten genauesten Versuche sind von R. Fraser¹⁾ und W. Schütz²⁾ ausgeführt, mit vollkommen negativem Erfolg. Wir wissen bereits, wie wir dies zu deuten haben: Das negative Ergebnis spricht nicht gegen die magnetische Einstellung der Atome, die ja durch den Stern-Gerlach-Versuch objektiv bewiesen wird, sondern gegen die Scheiben-Symmetrie der Atome; bei kugelsymmetrischer Struktur des Na-Atoms im *S*-Zustande fällt der Widerspruch fort.

F. Die Kristallgitter-Kräfte.

Wenn man sich einen polaren Kristall, z. B. NaCl aus Ionen zweierlei Vorzeichens aufgebaut denkt, so wirken zwischen den Nachbarn Coulombsche Anziehungen. Der Kristall würde in sich zusammenfallen, wenn es nicht auch Abstoßungen gäbe, die jenen das Gleichgewicht halten. Solche Abstoßungen glaubte man früher aus der Kuben-Vorstellung (Kap. 3, S. 187) ableiten zu können. Aber diese Ableitung war unbefriedigend, denn sie setzte parallele Orientierung der Kuben voraus. Überdies existieren die dabei benutzten Multipol-Momente nach der Wellenmechanik gar nicht (vgl. den Schluß von Abschnitt B), da die hier in Betracht kommenden Ionen sämtlich abgeschlossene Schalen sind, also sphärische Symmetrie haben. Die Kuben-Vorstellung ist fallen zu lassen, nicht weil sie statisch ist — das ist die Ladungswolke der abgeschlossenen Schalen nach der Wellenmechanik ebenfalls —, sondern weil sie einen zu geringen Symmetriegrad besitzt.

Dagegen liefert die Vorstellung der kontinuierlichen Ladungswolke ohne künstliche Annahmen eine Erklärung der abstoßenden Kräfte und ihrer tatsächlichen Größe. Wir wollen dabei aber nicht an NaCl denken, wo das Kation Na^+ und das Anion Cl^- annähernd gleich groß sind (Na^+ ist etwas kleiner als Neon, weil seine Elektronenschale durch die überschießende Kernladung kontrahiert wird,

¹⁾ Phil. Mag. 1, 885 (1926).

²⁾ Zeitschr. f. Phys. 38, 853 (1926).

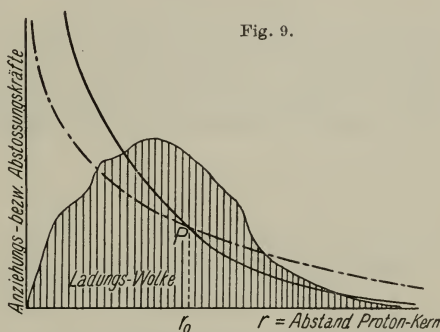
während Cl^- etwas größer als Argon ist, da seine äußere Elektronenschale wegen des Fehlbetrages an Kernladung gegenüber Argon erweitert ist), sondern wir wollen das Kation direkt als punktförmig oder doch als sehr klein gegen das Anion voraussetzen; wir denken also etwa an LiCl (die K -Schale von Li^+ ist noch kleiner als Helium).

Wir stellen nun in Fig. 9 die ausgedehnte Ladungswolke des Anions schematisch dar, wie sie sich z. B. bei Cl^- aus der Überlagerung der Ladungswolken der K -, L -, M -Elektronen ergibt, und verfolgen das Kation (Proton oder in unserem Falle Li -Ion), während es in diese Ladungswolke eindringt.

Der Cl -Kern, Ladung $+17$, befindet sich im Koordinaten-Anfangspunkt der Figur, die Ladungswolke repräsentiert im ganzen die Ladung -18 . Bei großem Abstände des Protons vom Cl -Kern ist die Ladungswolke sehr dünn; das Proton erfährt hier die Coulombsche Anziehung $1/r^2$, die der Ladungsdifferenz $18 - 17 = 1$ von Wolke und Kern entspricht.

In der Figur ist diese Anziehung als strichpunktierte Kurve eingetragen, und zwar nicht nur für große Abstände vom Kern, sondern auch extrapolatorisch für kleine Abstände, wo sie nur einen Teil der Kraftwirkung darstellt.

Bei vermindertem Abstände r scheiden nämlich die Teile der Ladungswolke aus, die außerhalb der Kugel vom Radius r liegen. Denn eine sphärisch-symmetrisch geladene Kugelschale übt auf einen inneren Punkt keine Coulomb-Newtonsche Kraft aus. Daher vermindert sich die Anziehung. Statt dessen können wir auch sagen: es tritt zu der Coulombschen Anziehung $1/r^2$ eine Abstoßung hinzu, in der Figur dargestellt durch die ausgezogene Kurve. Sie ist zunächst exponentiell klein wie die Dichte der Ladungswolke, wächst aber mit abnehmendem r an, und zwar in unserem Falle bis zum Betrage $17/r^2$ in unmittelbarer Nähe des Kernes. Die Abstoßung überwiegt also schließlich die Anziehung und es gibt einen Abstand r_0 , entsprechend dem Schnittpunkte P der ausgezogenen und der punktierten Kurve, in dem sich Anziehung



Schematische Erklärung
der abstoßenden Kräfte im Kristall-Gitter.

und Abstoßung das Gleichgewicht halten. Dies ist die Gleichgewichtslage des Protons oder des Li^+ -Ions in der Ladungswolke des Anions. Eine ähnliche Gleichgewichtslage werden auch ausgedehntere Kationen wie Na^+ aufsuchen.

Daß diese Erklärung die Wirklichkeit trifft, zeigt A. Unsöld¹⁾ dadurch, daß er die Abstoßung in der Umgebung von $r = r_0$ durch eine Potenz mit r^{-n} approximiert. Nach Born und Landés Kuben-Vorstellung sollte n für ein Anion mit äußerer L -Schale und für ein punktförmiges Kation gleich 5 sein. Die wellenmechanische Rechnung liefert aber einen Wert von n , der mit r_0 systematisch zunimmt und der die 5 teils unter-, teils überschreitet. Dasselbe tun auch die Beobachtungswerte, die man den Kristallgittern oder auch nach R. Mecke den Bandenspektren entnehmen kann.

§ 9.

Relativistische Verallgemeinerungen. Das Variations-Prinzip. Anwendung auf das Kepler-Problem.

Von jeder mathematisch-physikalischen Disziplin müssen wir heutzutage verlangen, daß sie dem Relativitäts-Prinzip genügt. In unserem Falle dürfen wir darunter speziell die Forderung der Invarianz gegenüber Lorentz-Transformationen verstehen, da die Gravitations-Kräfte im atomaren Geschehen keine Rolle spielen; das allgemeine Relativitäts-Prinzip geht daher für unsere Fälle praktisch in das der speziellen Relativitäts-Theorie über.

Ferner werden wir uns bei der relativistischen Erweiterung der Wellenmechanik auf das Ein-Elektronen-Problem beschränken, nicht nur der Einfachheit wegen, sondern vor allem deshalb, weil die relativistische Formulierung des Mehr-Elektronen-Problems noch ungelöste Schwierigkeiten zu bieten scheint.

Wir werden so vorgehen, daß wir zunächst die bisherige Gestalt der Wellengleichung formal verallgemeinern; erst nachträglich werden wir dann eine Ableitung im Sinne der optischen Analogie des § 1 geben.

Besonders wichtig ist es, daß wir bei dieser Gelegenheit lernen werden, wie die magnetischen Kräfte (allgemeiner: Kräfte ohne Potential) in die Wellengleichung einzuordnen sind.

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. 43, 563 (1927).

A. Die relativistische Form der Wellengleichung.

Wir benutzen statt der bisherigen Koordinaten x, y, z, t die Raum-Zeit-Koordinaten

$$x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z, \quad x_4 = i c t.$$

In diesen lautet Gl. (13), § 5, wenn wir statt des dortigen m jetzt m_0 (Ruhmasse des Elektrons) schreiben:

$$(1) \quad \sum_1^3 \frac{\partial^2 u}{\partial x_k^2} + \frac{4 \pi m_0 c}{h} \frac{\partial u}{\partial x_4} - \frac{8 \pi^2 m_0}{h^2} V u = 0.$$

Zur Darstellung des auf das Elektron wirkenden elektromagnetischen Feldes benutzen wir das „Viererpotential“ Φ , dessen Komponenten Φ_1, \dots, Φ_4 wir folgendermaßen durch das übliche Vektorpotential \mathfrak{A} und das skalare Potential φ definieren wollen¹⁾:

$$(2) \quad \Phi_1 = \frac{\alpha}{e} \mathfrak{A}_x, \quad \Phi_2 = \frac{\alpha}{e} \mathfrak{A}_y, \quad \Phi_3 = \frac{\alpha}{e} \mathfrak{A}_z, \quad \Phi_4 = i \frac{\alpha}{e} \varphi.$$

α ist die Feinstruktur-Konstante aus Kap. II, S. 108, Gl. (9), so daß

$$\frac{\alpha}{e} = \frac{2 \pi}{h} \frac{e}{c}$$

ist. Zwischen φ und der in (1) gemeinten potentiellen Energie V (φ ist auf die Ladung 1, V auf das Elektron von der Ladung e bezogen) besteht die Beziehung

$$(3) \quad e \varphi = V - E_0, \quad E_0 = m_0 c^2.$$

In der Tat entspricht dem Werte $\varphi = 0$ (feldfreies Elektron) der Wert $V = E_0 =$ Eigen-Energie. Aus (2) und (3) folgt

$$(3a) \quad V = E_0 - i \frac{e^2}{\alpha} \Phi_4.$$

Wir erwähnen noch die bekannte Nebenbedingung

$$(3b) \quad \text{Div } \Phi = \sum_1^4 \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_k} = 0,$$

die man bei der Einführung der elektromagnetischen Potentiale \mathfrak{A} und φ diesen aufzuerlegen hat, um ihre Definition eindeutig zu machen.

Tragen wir (3a) in (1) ein und benutzen die Abkürzung

$$(4) \quad A = \frac{\alpha E_0}{e^2} = \frac{2 \pi}{h} m_0 c,$$

¹⁾ Der hier hinzugefügte Faktor α/e ist für das Folgende bequem.

so erhalten wir

$$(5) \quad \sum_1^3 \frac{\partial^2 u}{\partial x_k^2} + 2A \left(\frac{\partial u}{\partial x_4} + i \Phi_4 u \right) - 2A^2 u = 0.$$

Wir vereinfachen alles folgende, wenn wir das durch den Faktor von $2A$ nahegelegte Differentiations-Symbol einführen:

$$(5a) \quad \Omega_k = \frac{\partial}{\partial x_k} + i \Phi_k.$$

Dies Symbol soll nicht nur für $k = 4$, sondern auch für $k = 1, 2, 3$ benutzt werden. Wenn wie in den bisher betrachteten Problemen $\mathfrak{A} = 0$ ist, wird natürlich Ω_k identisch mit $\partial/\partial x_k$. Nur auf solche Probleme bezog sich unsere Gl. (5). Wir bleiben mit ihr in Übereinstimmung, wenn wir sie umschreiben in

$$(6) \quad \left\{ \sum_1^3 \Omega_k^2 + 2A(\Omega_4 - A) \right\} u = 0.$$

Bisher sind wir noch nicht über unsere Ausgangs-Gleichung (1) hinausgegangen, haben aber auch noch nicht unser Ziel, nämlich die von dem Relativitäts-Prinzip geforderte Symmetrie in den vier Koordinaten $x_1 \dots x_4$, erreicht. Dazu müssen wir (6) abändern um Glieder, die mit $c \rightarrow \infty$ verschwinden, oder, wie wir auch sagen können, um Glieder, die klein gegen E_0 sind. Wir bemerken zunächst: Nach der in § 5, Gl. (11) enthaltenen Zeit-Abhängigkeit von u ist

$$(6a) \quad \frac{\partial}{\partial x_4} = \frac{2\pi}{hc} E = \frac{\alpha E}{e^2} \sim \frac{\alpha E_0}{e^2}.$$

Da ferner jedenfalls $e\varphi \ll E_0$ ist, vgl. (3), so wird auch

$$|\Phi_4| \ll \frac{\alpha E_0}{e^2} \quad \text{und, vgl. (6a)} \quad \Omega_4 \sim \frac{\alpha E_0}{e^2}, \quad \text{d. h. } \Omega_4 \sim A;$$

wir können daher auch setzen:

$$2A \sim \Omega_4 + A.$$

Tragen wir dies in (6) ein, so entsteht

$$\left\{ \sum_1^3 \Omega_k^2 + \Omega_4^2 - A^2 \right\} u = 0$$

oder

$$(7) \quad \left\{ \sum_1^4 \Omega_k^2 - A^2 \right\} u = 0.$$

Die relativistische Symmetrie ist jetzt vollkommen erreicht; was wir zu der ursprünglichen Form der Wellengleichung hinzugefügt haben, sind dabei nur solche Korrekturen, die beim Grenzübergang $c \rightarrow \infty$ verschwinden müssen.

Wir könnten die Symmetrie der Gl. (7) hypothetisch noch einen Schritt weiterführen, wenn wir $A = i \mathcal{Q}_0$ schreiben und \mathcal{Q}_0 als Differentiations-Symbol nach einer fünften Koordinate x_0 erklären würden. Dann entstünde aus (7) die fünfdimensionale Wellengleichung

$$(7a) \quad \sum_0^4 \mathcal{Q}_k^2 u = 0.$$

Für die Relativitäts-Theorie ist eine fünfdimensionale Formulierung zuerst von Kaluza¹⁾ vorgeschlagen, von Einstein²⁾ und O. Klein³⁾ weitergeführt.

Wir gehen zur vierdimensionalen Form (7) zurück und überzeugen uns leicht, daß sich die Größe $\mathcal{Q} u$ wie ein Vierervektor verhält. Daß dies bei dem zweiten Bestandteil von $\mathcal{Q} u$, nämlich [vgl. (5a)] bei $i \Phi u$ zutrifft, ist klar, da Φ als Vierervektor definiert war und u eine skalare Größe ist. Aber auch der erste Bestandteil

$$\frac{\partial u}{\partial x}$$

verhält sich wie ein Vierervektor, und zwar ist $\partial u / \partial x$ ebenso wie Φ ein zum Koordinatenvektor kontravarianter Vektor. Übrigens braucht man im Gebiete der speziellen Relativitäts-Theorie nicht, wie in der allgemeinen Relativität, zwischen kovarianten und kontravarianten Vektoren (zwischen Parallel- und Orthogonal-Projektion) zu unterscheiden. Da sich also $\mathcal{Q} u$ wie ein Vierervektor transformiert, wird $\Sigma \mathcal{Q}_k^2 u$ invariant gleich $\Sigma \mathcal{Q}'_k{}^2 u$, sofern wir unter \mathcal{Q}'_k den mit irgendwelchen orthogonal transformierten Koordinaten x'_k und zugehörigen Potential-Komponenten Φ'_k gebildeten Operator verstehen.

Wir führen die in (7) enthaltene Operations-Vorschrift aus, schreiben also:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_k u &= \frac{\partial u}{\partial x_k} + i \Phi_k u, \\ \mathcal{Q}_k^2 u &= \left(\frac{\partial}{\partial x_k} + i \Phi_k \right) \left(\frac{\partial u}{\partial x_k} + i \Phi_k u \right) \\ &= \frac{\partial^2 u}{\partial x_k^2} + 2 i \Phi_k \frac{\partial u}{\partial x_k} + i \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_k} u - \Phi_k^2 u. \end{aligned}$$

¹⁾ Th. Kaluza, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1921, S. 966.

²⁾ A. Einstein, ebenda 1927, S. 23 und 26.

³⁾ O. Klein, ZS. f. Phys. 37, 895, 1926.

Bei der Summation nach k fällt das mit $\partial \Phi_k / \partial x_k$ behaftete Glied wegen der Bedingung (3b) fort, und es entsteht mit Rücksicht auf (4):

$$(8) \quad \sum_1^4 \frac{\partial^2 u}{\partial x_k^2} + 2i \sum_1^4 \Phi_k \frac{\partial u}{\partial x_k} - \left(\sum_1^4 \Phi_k^2 + \frac{\alpha^2 E_0^2}{e^4} \right) u = 0.$$

Wir betrachten zwei Spezialfälle:

a) Elektrostatisches Feld, also $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0$, $e^2 \Phi_4 = i\alpha (V - E_0) = i\alpha U$, wo U von t unabhängig und in gewöhnlicher Weise normiert ist ($U = 0$ im Unendlichen). Indem wir, was hier möglich ist, ψ statt u einführen durch den Ansatz

$$u = \psi e^{\frac{2\pi i}{h} Et},$$

erhalten wir aus (8) nach leichten Umrechnungen

$$(9) \quad \Delta \psi + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} [(E - U)^2 - E_0^2] \psi = 0.$$

b) Magnetfeld ($\mathfrak{H} \neq 0$) neben einem beliebigen, eventuell zeitabhängigen elektrischen Felde. Die Spezialisierung gegenüber (8) soll jetzt darin bestehen, daß wir die Relativitätskorrekturen vernachlässigen wollen.

Wir haben dann nur Gl. (1) zu vervollständigen durch diejenigen Glieder von (8), welche \mathfrak{H} enthalten, d. h. durch die Glieder

$$\begin{aligned} & \frac{2i\alpha}{e} (\mathfrak{H} \operatorname{grad} u) - \frac{\alpha^2}{e^2} \mathfrak{H}^2 \\ &= \frac{4\pi i e}{h c} (\mathfrak{H} \operatorname{grad} u) - \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2} \mathfrak{H}^2. \end{aligned}$$

Hier werden wir das Glied mit \mathfrak{H}^2 streichen, und zwar deshalb, weil auch bei den stärksten Magnetfeldern (Kapitza) die hier vorgesehenen quadratischen Effekte unmerklich sind. Dagegen werden wir das erste Glied beibehalten müssen, trotzdem es c im Nenner hat, also scheinbar für $c \rightarrow \infty$ verschwindet, weil e/c die elektromagnetisch gemessene Ladung ist, die jetzt naturgemäß an die Stelle des früheren elektrostatisch gemessenen e tritt. Wir haben

also dieses erste Glied in Gl. (1) hinzuzufügen und erhalten mit Rücksicht auf $V = E_0 + U$

$$(10) \quad \begin{cases} \Delta u + \frac{4\pi i}{h} \left\{ \frac{e}{c} (\mathfrak{A} \operatorname{grad} u) - m_0 \frac{\partial u}{\partial t} \right\} \\ - \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (E_0 + U) u = 0. \end{cases}$$

Zu einer räumlichen ψ -Gleichung können wir hier nicht übergehen; vielmehr ist es gerade kennzeichnend für die magnetische Wirkung, daß sie eine Verknüpfung von Raum- und Zeit-Abhängigkeit (man denke an die Larmor-Präzession) erzeugt.

B. Die optische Analogie im relativistischen Falle.

Wir gehen auf den Anfang von § 1 zurück. Hier war (3) die klassische Energie-Gleichung, (4) die entsprechende Hamiltonsche Gleichung. Wir schreiben an deren Stelle die relativistische Energiegleichung und die zugehörige Hamiltonsche Differentialgleichung an. Die Energiegleichung lautet nach Kap. 6, S. 410, Gl. (6), wenn wir statt der ebenen Polar-Koordinaten räumliche kartesische Koordinaten und statt der potentiellen Energie des Kepler-Problems $U = -eE/r$ ein beliebiges U benutzen:

$$(11) \quad 1 + \frac{1}{c^2 m_0^2} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \left(1 + \frac{W - U}{E_0} \right)^2 = \left(\frac{E - U}{E_0} \right)^2,$$

wo $E = E_0 + W$ die Gesamtenergie bedeutet. Die zugehörige Hamiltonsche Gleichung ist nach Zusatz 12, Gl. (11)

$$(12) \quad \Delta_1 S = c^2 m_0^2 \frac{(E - U)^2 - E_0^2}{E_0^2} = \frac{1}{c^2} [(E - U)^2 - E_0^2].$$

Die Überlegungen des § 1, welche dort von (5) zu (7) führten, bleiben nun ohne Änderung erhalten. Die rechte Seite von (12) kann also auch jetzt als „Quadrat des Brechungsindex“ angesprochen werden. Aus Gl. (6) in § 1 wird daher mit Rücksicht auf die Bedeutung von k_0 , Gl. (10) in § 1:

$$(13) \quad \Delta \psi + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} [(E - U)^2 - E_0^2] \psi = 0.$$

Damit haben wir unsere Gl. (9), die relativistische Wellengleichung für den Fall $\mathfrak{A} = 0$, wiedergefunden. In ähnlicher Weise hätten wir auch die allgemeine Gl. (8) aus der optischen Analogie ableiten können, wenn wir von der allgemeinen Form des Hamiltonschen Prinzips, Gl. (68) in Zusatz 7, ausgegangen wären, die das Vektorpotential \mathfrak{A} berücksichtigt.

C. Der relativistische Viererstrom.

Unter Viererstrom¹⁾ verstehen wir die vektorielle Zusammenfassung von spezifischem elektrischem Strom und spezifischer elektrischer Ladung, nämlich

$$(14) \quad S = (S_x, S_y, S_z, ic\rho).$$

Wir berechnen ihn, ähnlich wie in § 8 C, aus dem Greenschen Satz. Um die Zwangsläufigkeit des Verfahrens zu zeigen, empfiehlt es sich, zunächst einen beliebigen linearen partiellen Differentialausdruck zweiter Ordnung und den dazu adjungierten zu betrachten.

Es seien $A, B, \dots F$ beliebige, aber hinreichend oft differentiierebare Funktionen von z. B. zwei unabhängigen Variablen x und y . Der allgemeinste lineare Differentialausdruck für die abhängige Variable u lautet:

$$(15) \quad L(u) = A \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2B \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + C \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + D \frac{\partial u}{\partial x} + E \frac{\partial u}{\partial y} + F.$$

Wir multiplizieren ihn mit einer zweiten abhängigen Variablen v und formen das Produkt gliedweise um, indem wir die Differentiationen nach u durch solche nach v ersetzen. Es wird z. B.

$$\begin{aligned} vA \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(vA \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial A v}{\partial x} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(vA \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{\partial A v}{\partial x} \right) + u \frac{\partial^2 (A v)}{\partial x^2}. \\ vB \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(vB \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial B v}{\partial x} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(vB \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(u \frac{\partial B v}{\partial x} \right) + u \frac{\partial^2 (B v)}{\partial x \partial y} \end{aligned}$$

oder auch

$$\begin{aligned} vB \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(vB \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial B v}{\partial y} \\ &= \frac{\partial}{\partial y} \left(vB \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{\partial B v}{\partial y} \right) + u \frac{\partial^2 (B v)}{\partial x \partial y} \text{ usw.} \end{aligned}$$

¹⁾ Die von Laue eingeführte Benennung „Viererstrom“ für den vier-komponentigen elektrodynamischen Vektor $\left(\rho \frac{\mathbf{v}}{c}, i\epsilon \right)$ ist besser als die von mir ursprünglich benutzte Benennung „Viererdichte“. Der eigentliche, dimensionell korrekte „Viererstrom“ aber entsteht daraus durch Multiplikation mit c , ist also gegeben durch $(\rho \mathbf{v}, ic\epsilon)$. Dem entspricht unsere obige Definition in Gl. (14).

Durch Summation entsteht

$$(16) \quad vL(u) - uM(v) = \frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} = \operatorname{div} S$$

mit den Abkürzungen

$$(17) \quad M(v) = \frac{\partial^2(Av)}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2(Bv)}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2(Cv)}{\partial y^2} - \frac{\partial(Dv)}{\partial x} - \frac{\partial(Ev)}{\partial y} + Fv,$$

$$(18) \quad \begin{cases} S_x = A \frac{\partial u}{\partial x} v - u \frac{\partial A v}{\partial x} + B \frac{\partial u}{\partial y} v - u \frac{\partial B v}{\partial y} + u D v, \\ S_y = C \frac{\partial u}{\partial y} v - u \frac{\partial C v}{\partial y} + B \frac{\partial u}{\partial x} v - u \frac{\partial B v}{\partial x} + u E v. \end{cases}$$

M ist der zu L adjungierte Differential-Ausdruck. Ist $M = L$, so heißt der Ausdruck selbstadjungiert. Die Bedingungen dafür lauten, wie man durch Ausrechnung von (17) erkennt:

$$(19) \quad \begin{cases} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{\partial B}{\partial y} = D, & \frac{\partial B}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} = E, \\ \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 B}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{\partial D}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial y}. \end{cases}$$

Dieser Fall liegt z. B. bei dem Potential-Ausdruck $L(u) = \Delta u$ vor, wo $A = C = 1$, $B = D = E = F = 0$ und $S = v \operatorname{grad} u - u \operatorname{grad} v$ wird.

Durch Integration von (16) über ein beliebiges Gebiet σ der xy -Ebene mit der Berandung s entsteht die verallgemeinerte Form des Greenschen Satzes¹⁾:

$$(20) \quad \int \{vL(u) - uM(v)\} d\sigma = \int S_n ds,$$

wo S_n die (nach außen positiv gerechnete) Normal-Komponente des Vektors S gegen die Randkurve s bedeutet.

Vorstehendes sollte vor allem zeigen, wie eng und naturgemäß der Vektor S mit den Differential-Ausdrücken L und M zusammenhängt.

Wenden wir nun dasselbe Verfahren auf unseren vierdimensionalen Fall an, so ergibt sich zunächst nach (5a)

$$v\Omega_k u = \frac{\partial}{\partial x_k}(uv) - u \frac{\partial v}{\partial x} + i\Phi_k uv,$$

also

$$(21) \quad v\Omega_k u = -u\Omega_k^* v + \frac{\partial}{\partial x_k}(uv);$$

¹⁾ Wegen der Verwendung dieses Satzes für die allgemeine Theorie der Randwertaufgaben (Eindeutigkeit der Lösungen, Darstellung durch eine Greensche Funktion) vgl. Enzykl. d. math. Wiss. II, A, 7c, Art. Sommerfeld.

hier bedeutet

$$\Omega_k^* = \frac{\partial}{\partial x_k} - i\Phi_k$$

das zu Ω_k konjugierte¹⁾ Differentiations-Symbol. Indem man in (21) einerseits u durch $\Omega_k u$ ersetzt, andererseits u mit v und Ω_k mit Ω_k^* vertauscht, erhält man:

$$(21a) \quad \begin{cases} v \Omega_k^2 u = -\Omega_k u \Omega_k^* v + \frac{\partial}{\partial x_k} (v \Omega_k u), \\ u \Omega_k^{*2} v = -\Omega_k^* v \Omega_k u + \frac{\partial}{\partial x_k} (u \Omega_k^* v). \end{cases}$$

Aus (21a) folgt durch Subtraktion:

$$(21b) \quad v \Omega_k^2 u - u \Omega_k^{*2} v = \frac{\partial}{\partial x_k} (v \Omega_k u - u \Omega_k^* v).$$

Wir summieren über k von 1 bis 4, fügen links das Glied $A^2 u v$ mit positivem und negativem Vorzeichen hinzu und multiplizieren mit einer Konstanten γ , über die wir sogleich verfügen werden. So entsteht:

$$(22) \quad \gamma \{v \sum (\Omega_k^2 - A^2) u - u \sum (\Omega_k^{*2} - A^2) v\} = \text{Div } S,$$

$$(22a) \quad \begin{cases} S_k = \gamma \{v \Omega_k u - u \Omega_k^* v\} \\ = \gamma \left\{ v \frac{\partial u}{\partial x_k} - u \frac{\partial v}{\partial x_k} + 2i\Phi_k u v \right\}. \end{cases}$$

Gl. (22) besagt: Der zu unserem Differentialausdruck (7)

$$(22b) \quad L(u) = \sum (\Omega_k^2 - A^2) u$$

adjungierte Ausdruck $M(v)$ ist der zu L konjugierte Ausdruck

$$(22c) \quad M(v) = \sum (\Omega_k^{*2} - A^2) v = L^*(v).$$

Genügt u der Gleichung $L = 0$, so genügt $v = u^*$ der adjungierten Gleichung $L^*(u^*) = 0$. Gleichzeitig gilt dann die Kontinuitätsgleichung

$$(23) \quad \text{Div } S = 0 \text{ mit } S_k = \gamma \left\{ u^* \frac{\partial u}{\partial x_k} - u \frac{\partial u^*}{\partial x_k} + 2i\Phi_k u u^* \right\}.$$

Die Konstante γ wollen wir so wählen, daß die vierte Komponente von S bei Vernachlässigung der Relativitäts-Korrekturen und für die Zeit-Abhängigkeit

$$(23a) \quad u = \psi e^{\frac{2\pi i}{h} Et}, \quad u^* = \psi^* e^{-\frac{2\pi i}{h} Et}$$

¹⁾ In dem Sinne, daß x_k und Φ_k als reell angesehen werden. Für $k = 4$ ist nur die Form von Ω_4^* , nicht der Zahlenwert konjugiert zu Ω_4 .

gemäß (14) übergeht in

$$(24) \quad S_4 = ic\rho = ice\psi\psi^*.$$

Nun haben wir wegen (23a)

$$(23b) \quad u^* \frac{\partial u}{\partial x_4} - u \frac{\partial u^*}{\partial x_4} = \frac{4\pi}{ch} E \psi \psi^*;$$

andererseits wegen (3a)

$$(23c) \quad 2i\Phi_4 u u^* = \frac{4\pi}{ch} (E_0 - V) \psi \psi^* = \frac{4\pi}{ch} U \psi \psi^*.$$

Es ist aber $U \ll E_0$ und $E \sim E_0$. Infolgedessen wird (23c) gegen (23b) zu vernachlässigen sein. Ersetzen wir in (23b), was in derselben Näherung erlaubt ist, E durch $E_0 = m_0 c^2$, so ergibt die Forderung (24), wenn man S_4 aus (23) und (23b) einsetzt:

$$\gamma \frac{4\pi m_0 c}{h} \psi \psi^* = ice\psi\psi^*,$$

also

$$(24a) \quad \gamma = \frac{e}{m_0} \frac{i\hbar}{4\pi}.$$

Die endgültige Definition des Viererstroms lautet also:

$$(25) \quad S_k = \frac{e}{m_0} \frac{\hbar}{4\pi i} \left\{ u \frac{\partial u^*}{\partial x_k} - u^* \frac{\partial u}{\partial x_k} - 2i\Phi_k u u^* \right\}.$$

Die drei ersten Komponenten gehen nunmehr direkt in den früher definierten Strom S , Gl. (8) in § 8, über, wenn man das Glied mit $\Phi_k = \alpha \mathcal{A}/e$ vernachlässigt, welches wegen des Faktors α für $c \rightarrow \infty$ offenbar verschwindet. Daß die vierte Komponente für $c \rightarrow \infty$ in $i\rho$ übergeht, haben wir durch die Wahl von γ bewirkt. Wir können also sagen, daß unsere früheren Definitionen von Strom und Dichte durch unsere relativistische Verallgemeinerung gerechtfertigt werden, indem sie zur Einheit des Viererstroms zusammengefaßt und mit der relativistischen Wellengleichung engstens verknüpft werden.

D. Das Variations-Prinzip.

Wir gehen aus von den beiden Gln. (21a) und bilden daraus:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} v \left\{ \sum \Omega_k^2 - A^2 \right\} u = - \left\{ \sum \Omega_k u \Omega_k^* v + A^2 u v \right\} + \sum \frac{\partial}{\partial x_k} (v \Omega_k u), \\ u \left\{ \sum \Omega_k^{*2} - A^2 \right\} v = - \left\{ \sum \Omega_k^* v \Omega_k u + A^2 u v \right\} + \sum \frac{\partial}{\partial x_k} (u \Omega_k^* v). \end{array} \right.$$

Wir schreiben hierfür mit Rücksicht auf die Bezeichnungen in (22b, c):

$$(26a) \quad \begin{cases} vL(u) + A = \text{Div } P, \\ uM(v) + A = \text{Div } Q. \end{cases}$$

Hier ist

$$(27) \quad A = \sum \Omega_k u \Omega_k^* v + A^2 uv$$

eine bilineare Form der Größen $u, \partial u / \partial x_k$ einerseits und der Größen $v, \partial v / \partial x_k$ andererseits. P und Q sind Vierervektoren:

$$(27a) \quad P = v \Omega u, \quad Q = u \Omega^* v,$$

die mit dem Vierervektor S in (22a) folgendermaßen zusammenhängen:

$$(27b) \quad S = \gamma(P - Q).$$

Um die allgemeine Bedeutung dieser Zusammenhänge zu erkennen, empfiehlt es sich abermals, einen beliebigen linearen Differential-Ausdruck L , z. B. in zwei unabhängigen Variablen x, y , ins Auge zu fassen. Wir gehen also von Gl. (15) aus und erhalten nach Multiplikation mit v durch einmalige (nicht wie oben durch zweimalige) Umformung im Sinne der „partiellen Integration“:

$$(28) \quad \begin{cases} vL(u) + A = \text{div } P, \\ A = \frac{\partial u}{\partial x} \left(\frac{\partial A v}{\partial x} + \frac{\partial B v}{\partial y} \right) + \frac{\partial u}{\partial y} \left(\frac{\partial B v}{\partial x} + \frac{\partial C v}{\partial y} \right) + u \left(\frac{\partial D v}{\partial x} + \frac{\partial E v}{\partial y} - F v \right), \\ P_x = v \left(A \frac{\partial u}{\partial x} + B \frac{\partial u}{\partial y} + D u \right), \quad P_y = v \left(B \frac{\partial u}{\partial x} + C \frac{\partial u}{\partial y} + E u \right). \end{cases}$$

Ebenso entsteht, wenn man von dem adjungierten Ausdruck $M(v)$, Gl. (17), ausgeht (die Umformung durch „partielle Integration“ wird hier nur an den ersten drei Summanden ausgeführt):

$$(28a) \quad \begin{cases} uM(v) + A = \text{div } Q, \\ Q_x = u \left(\frac{\partial(Av)}{\partial x} + \frac{\partial(Bv)}{\partial y} \right), \quad Q_y = u \left(\frac{\partial(Bv)}{\partial x} + \frac{\partial(Cv)}{\partial y} \right). \end{cases}$$

A ist auch hier ein bilinearer Ausdruck in u, v und deren Ableitungen, der den beiden Differential-Ausdrücken L und M gleichzeitig zugeordnet ist. Ist $M = L$, liegt also der Fall der Selbstdjunktion vor, so wird A in u und v symmetrisch. Man kann dann nämlich wegen (19) schreiben:

$$(29) \quad \begin{cases} A = A \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + B \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} \right) + C \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial y} \\ \quad + D \frac{\partial u v}{\partial x} + E \frac{\partial u v}{\partial y} - F u v. \end{cases}$$

Gleichzeitig wird, wie man ebenfalls nach (19) zeigt, $Q(u, v) = P(v, u)$.

Man integriere (28) und (28a) über ein geschlossenes Gebiet σ in der xy -Ebene mit der Berandung s und der äußeren Normalen n . Nach dem Gaußschen Satz hat man:

$$(30) \quad \left. \begin{aligned} \iint v L(u) d\sigma + \int A d\sigma &= \int P_n ds, \\ \iint u M(v) d\sigma + \int A d\sigma &= \int Q_n ds. \end{aligned} \right\}$$

Dieses Gleichungspaar stellt eine zweite Form des verallgemeinerten Greenschen Satzes dar und bildet das Gegenstück zu der ersten, in (20) enthaltenen Form. Wenn L selbstadjungiert ist, reduziert sich das Gleichungspaar auf eine Aussage, z. B. im Falle der Potentialgleichung $A = C = 1$, $B = D = E = F = 0$ auf die wohlbekannte Gleichung

$$\int v \Delta u d\sigma + \int \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial y} \right) d\sigma = \int v \frac{\partial u}{\partial n} ds$$

bzw. die durch Vertauschung von u und v daraus entstehende Gleichung.

Wir bilden nun die Variation etwa der ersten unserer beiden Gln. (30), wobei wir u und v im Innern des Integrations-Gebietes um beliebige (stetige, hinreichend kleine) Beträge δu , δv abändern, am Rande aber u und v nebst ihren ersten Ableitungen festhalten wollen. Wir erhalten:

$$(31) \quad \delta \int A d\sigma = - \int \delta v L(u) d\sigma - \int v L(\delta u) d\sigma.$$

Das zweite Integral rechts formen wir nach Gl. (20) um. Ersetzen wir in (20) u durch δu , und berücksichtigen wir, daß S auf dem Rande nach seiner Definition in Gl. (18) wegen $\delta u = 0$ verschwindet, so folgt aus (20):

$$\int v L(\delta u) d\sigma = \int \delta u M(v) d\sigma.$$

Einsetzen in (31) liefert

$$(32) \quad \delta \int A d\sigma = - \int \delta v L(u) d\sigma - \int \delta u M(v) d\sigma.$$

Auf dasselbe Resultat führt die Variation der zweiten Gl. (30).

Aus (32) folgt: Die Variations-Forderung

$$(33) \quad \delta \int A d\sigma = 0$$

zieht wegen der Willkür von δu und δv im ganzen Innern des Integrations-Gebietes die Erfüllung der beiden Differentialgleichungen nach sich:

$$(33a) \quad L(u) = 0, \quad M(v) = 0.$$

Der Sachverhalt ist ähnlich wie in der klassischen Mechanik, wo das Hamiltonsche Variations-Prinzip

$\delta \int A dt = 0$, $A =$ Lagrangesche Funktion $= E_{\text{kin}} - E_{\text{pot}}$
den mechanischen Differentialgleichungen äquivalent ist.

Die Übertragung dieses Variations-Prinzips auf die Wellenmechanik ist jetzt unmittelbar gegeben. Man integriert die Gln. (26a) über ein vierdimensionales Gebiet $d\tau$ mit dem dreidimensionalen Oberflächenelement $d\sigma$ und erhält als „zweite Form des Greenschen Satzes“

$$(34) \quad \begin{cases} \int \int v L(u) d\tau + \int \mathcal{A} d\tau = \int P_n d\sigma, \\ \int \int u M(v) d\tau + \int \mathcal{A} d\tau = \int Q_n d\sigma. \end{cases}$$

Die „erste Form des Greenschen Satzes“, die sich durch Integration von (22) ergibt (der Faktor γ kann dabei gleich 1 gesetzt werden), würde lauten:

$$(34a) \quad \int v L(u) d\tau - \int u M(v) d\tau = \int S_n d\sigma.$$

Sodann variiert man die erste (oder zweite) der Gln. (34), indem man u um δu , v um δv ändert, aber auf der Begrenzung des Integrationsgebietes u, v nebst den ersten Ableitungen festhält. Dadurch erhält man

$$(34b) \quad \delta \int \mathcal{A} d\tau = - \int \delta v L(u) d\tau - \int v L(\delta u) d\tau.$$

Nach Gl. (34a) ist aber, wenn man u durch δu ersetzt, wobei die rechte Seite verschwindet,

$$\int v L(\delta u) d\tau = \int \delta u M(v) d\tau.$$

Somit folgt aus (34b)

$$(35) \quad \delta \int \mathcal{A} d\tau = - \int \delta v L(u) d\tau - \int \delta u M(v) d\tau.$$

Hierin ist das folgende Variations-Prinzip der Wellenmechanik enthalten. Die Forderung

$$(36) \quad \delta \int \mathcal{A} d\tau = 0,$$

ist wegen der Willkürlichkeit von $\delta u, \delta v$ mit den beiden Differentialgleichungen

$$L(u) = 0, \quad M(v) = L^*(u^*) = 0$$

äquivalent. \mathcal{A} heißt bei Schrödinger¹⁾ „Lagrangesche Funktion der Wellenmechanik“.

Wie Gordon (vgl. das Zitat am Schluß dieses §) zuerst hervor gehoben hat, lassen sich die Komponenten des Viererstroms aus \mathcal{A} durch Differentiation nach Φ erhalten. Es gilt nämlich nach (22a) und (27)

$$(37) \quad S_k = -i\gamma \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \Phi_k}.$$

¹⁾ Ann. d. Phys. 82, 265 (1927).

Der Vorteil des Variations-Prinzips besteht, wie in der gewöhnlichen Mechanik, in seiner Unabhängigkeit von der speziellen Wahl der Koordinaten. Deshalb wird es uns in § 11 nützlich sein bei der Transformation der Wellengleichung in beliebige krummlinige Koordinaten. Das Variations-Prinzip hat auch seine praktisch-numerische Bedeutung; vgl. den Schluß dieses Abschnittes.

Schrödinger hat an die Spitze seiner ersten Note das speziellere Variations-Prinzip gestellt:

$$(38) \delta \int \mathcal{A} d\tau = 0, \mathcal{A} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi^2;$$

hier deutet $d\tau$ die Integration über den unendlichen dreidimensionalen Raum an. Man überzeugt sich leicht, daß diese Form des Variations-Prinzips aus (36) hervorgeht, wenn man die Relativitäts-Korrekturen vernachlässigt und zum einfachsten Falle: $\mathcal{A} = 0$, und daher [vgl. (3b)] V unabhängig von t , übergeht.

Schließlich kann man mit Schrödinger¹⁾ dem Variations-Prinzip (38) noch die folgende befriedigendere Form geben:

$$(38a) \delta \int H d\tau = 0, H = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 \right] + V \psi^2$$

mit der Normierungsbedingung

$$(38b) \int \psi^2 d\tau = 1.$$

Die Bezeichnung H soll an die „Hamiltonsche Funktion“ der gewöhnlichen Mechanik erinnern, d. h. an die Summe von kinetischer und potentieller Energie, erstere als Funktion der Impulse p gedacht:

$$H = T + V, \quad T = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Unsere in (38a) definierte Größe H entsteht hieraus, wenn man gliedweise mit ψ^2 multipliziert und p als Operator auffaßt, nämlich ersetzt (vgl. auch Kap. II, § 9)

$$p_x \psi \text{ durch } \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial x} \text{ usw.}$$

Indem man einen Lagrangeschen Multiplikator einführt, der hier $-E$ heißen möge, kann man (38a, b) zusammenfassen in

$$(38c) \delta \int (H - E \psi^2) d\tau = 0,$$

¹⁾ Ann. d. Phys. 79, 734 (1926); vgl. insbesondere S. 748.

was mit (38) bis auf einen belanglosen konstanten Faktor identisch ist. Die Form (38a) des Variations-Prinzips ist befriedigender als (38), weil darin die Energie E nicht vorkommt, sondern durch den Variations-Prozeß selbst als Multiplikator bestimmt wird.

Ausgehend von (38a, b) hat G. Kellner¹⁾ nach einem Verfahren von Ritz den Grundterm von He und Li^+ numerisch berechnet. Mit gesteigerter Genauigkeit hat sodann E. Hylleraas²⁾ den Grundterm des Heliums nach demselben Verfahren erhalten; sein Resultat unterscheidet sich von dem Beobachtungswerte nur um wenige Promille, als Zeichen dafür, daß die wellenmechanischen Methoden auch den Mehr-Elektronen-Problemen gewachsen sind. Wollte man dasselbe Problem, statt auf numerischem Wege vom Variations-Prinzip aus, auf analytischem Wege (durch Störungsrechnung) von der Differentialgleichung aus behandeln, so würde man sich mit einer viel geringeren Genauigkeit begnügen müssen³⁾. Wir kommen hierauf in Kap. II, § 8 zurück.

E. Das relativistische Kepler-Problem.

Da hier die potentielle Energie von t unabhängig ist, können wir die Wellengleichung in der einfachen Form (9) mit

$$U = -\frac{Z e^2}{r}$$

zugrunde legen. Die Integration verläuft zunächst genau wie in § 7. Mit dem Ansatz

$$\psi = R P_l^m(\cos \vartheta) e^{i m \varphi}$$

ergibt sich für R die frühere Differentialgleichung

$$(39) \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} \right) R = 0,$$

aber mit gegen § 7 abgeänderter Bedeutung der Konstanten A , B , C . Ihre jetzige Bedeutung folgt aus der Definitionsgleichung [vgl. (9)]

$$A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2} = \frac{4 \pi^2}{\hbar^2 c^2} \left[\left(E + \frac{Z e^2}{r} \right)^2 - E_0^2 \right] - \frac{l(l+1)}{r^2},$$

aus der man schließt:

$$(40) \quad A = \frac{4 \pi^2}{\hbar^2 c^2} (E^2 - E_0^2), \quad B = \frac{4 \pi^2}{\hbar^2 c^2} Z e^2 E, \quad C = -l(l+1) + \frac{4 \pi^2 Z^2 e^4}{\hbar^2 c^2}.$$

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. **44**, 91 und 110 (1927).

²⁾ Ebenda **48**, 469 (1928).

³⁾ Vgl. jedoch J. C. Slater, Proc. Nat. Acad. **13**, 423 (1927).

Dies sind im wesentlichen dieselben Werte wie in der älteren Theorie, Zusatz 13, Gl. (3) von S. 829. Man erkennt dies sofort, wenn man in (40) setzt

$$(40a) \quad E = E_0 + W, \quad E_0 = m_0 c^2;$$

dann wird nämlich

$$(40b) \quad \begin{cases} A = \frac{4\pi^2}{h^2} \left(2m_0 W + \frac{W^2}{c^2} \right), & B = \frac{4\pi^2}{h^2} m_0 Z e^2 \left(1 + \frac{W}{m_0 c^2} \right), \\ C = -\frac{4\pi^2}{h^2} \left(\frac{l(l+1)h^2}{4\pi^2} - \frac{Z^2 e^4}{c^2} \right). \end{cases}$$

Der Unterschied gegen die genannten älteren Gleichungen besteht also nur in dem unwesentlichen Hinzutreten des gemeinsamen Faktors $4\pi^2/h^2$ und in dem wesentlicheren Ersatz des früheren k^2 durch $l(l+1)$. Natürlich gehen unsere jetzigen Ausdrücke (40b) für $c \rightarrow \infty$ über in die Werte (3a) aus § 7 (bis auf die Bezeichnung m statt m_0 und E statt W , welche letztere der dortigen Normierung von E und V entsprach).

Zur Integration von (39) führt man jetzt wie in § 7, Gl. (4), (4a) und (5) ein:

$$(41) \quad A = -\frac{1}{r_0^2}, \quad \varrho = 2\frac{r}{r_0}, \quad R = e^{-\varrho/2} v$$

und erhält für v die Differentialgleichung

$$(42) \quad v'' + \left(\frac{2}{\varrho} - 1 \right) v' + \left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1 \right) \frac{1}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2} \right] v = 0.$$

Sie unterscheidet sich von Gl. (7) in § 7 nur darin, daß statt $-l(l+1)$ die davon um ein relativistisches Korrektionsglied verschiedene Größe C getreten ist. Nach (40) ist nämlich

$$C = -l(l+1) + \alpha^2 Z^2,$$

wo α die Feinstruktur-Konstante bedeutet. Zur Lösung von (42) macht man wie früher in § 7, Gl. (7a) den Ansatz

$$(43) \quad v = \varrho^\gamma \sum a_\nu \varrho^\nu.$$

Hier ist γ gegeben durch die charakteristische Gleichung [vgl. (7b) in § 7]

$$\gamma(\gamma+1) = -C = l(l+1) - \alpha^2 Z^2.$$

Daraus folgt

$$(44) \quad \begin{aligned} (\gamma + \frac{1}{2})^2 &= (l + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2 Z^2, \\ \gamma &= \sqrt{(l + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2 Z^2} - \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Der entscheidende Schritt ist nun die Aufstellung der Rekursionsformel für die Koeffizienten a_r in Ansatz (43). Ganz ähnlich wie in § 7, Gl. (8) wird der Faktor von a_r in der Rekursionsformel

$$\nu + \gamma + 1 - \frac{B}{\sqrt{-A}}.$$

Setzt man ihn gleich Null für $\nu = n_r$, so wird die Summe in (43) ein Polynom vom Grade n_r . Dadurch erhält man mit Rücksicht auf (44)

$$(45) \quad \frac{B}{\sqrt{-A}} = n_r + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha^2 Z^2} + \frac{1}{2}.$$

Nach (40) ist aber

$$(45a) \quad -\frac{B^2}{A} = -\alpha^2 Z^2 \frac{E^2}{E^2 - E_0^2}.$$

Setzt man vorübergehend

$$(45b) \quad \beta = \frac{B}{\sqrt{-A}},$$

so hat man nach (45a)

$$\frac{E^2 - E_0^2}{E^2} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{\beta^2}, \quad \frac{E_0^2}{E^2} = 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{\beta^2}.$$

Erhebt man die letzte Gleichung in die $(-\frac{1}{2})$ te Potenz und setzt den Wert von β ein, so folgt [vgl. auch (40a)]:

$$(46) \quad \frac{E}{E_0} = 1 + \frac{W}{m_0 c^2} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{\left[n_r + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha^2 Z^2} + \frac{1}{2} \right]^2} \right\}^{-1/2}.$$

Man erkennt die allgemeine Bauart der Feinstruktur-Formel wieder, wie sie früher Kap. 6, S. 417 oder Zusatz 13, S. 829 abgeleitet war. Aber es bestehen auch merkliche Unterschiede: Statt des früheren $k^2 = (l + 1)^2$ steht jetzt $(l + \frac{1}{2})^2$ unter dem Wurzelzeichen; und gewissermaßen als Kompensation dafür ist $\frac{1}{2}$ außerhalb des Wurzelzeichens hinzugetreten. Diese Kompensation bewirkt, daß die Balmerterme richtig, d. h. so wie in § 7 ohne Relativitäts-Korrektion herauskommen; es wird ja für $\alpha^2 = 0$ nach (46) in erster Näherung

$$W = -\frac{1}{2} \frac{m_0 c^2 \alpha^2 Z^2}{n^2} = -\frac{R h Z^2}{n^2}$$

mit

$$R = \frac{1}{2} \frac{m_0 c^2 \alpha^2}{h} = \frac{2 \pi^2 m_0 e^4}{h^3}.$$

Aber die Feinstruktur wird durch (46) falsch dargestellt. Denn wir haben in zweiter Näherung nach (45), (45b) und (46):

$$(47) \quad \beta = n - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 Z^2}{l + \frac{1}{2}}, \quad \frac{1}{\beta^2} = \frac{1}{n^2} \left(1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n(l + \frac{1}{2})} \right).$$

$$W = - \frac{R h Z^2}{n^2} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right\}.$$

Berechnen wir den Frequenz-Unterschied $-\Delta W/h$ der Feinstruktur-Komponenten für $l = 0, 1, \dots, n-1$ bei festgehaltenem n , so erhalten wir

$$\text{für } n = 2 \quad \frac{R \alpha^2 Z^4}{2^4} \left(4 - \frac{4}{3} \right) = \frac{8}{3} \Delta \nu,$$

$$\text{für } n = 3 \quad \begin{cases} \frac{R \alpha^2 Z^4}{3^4} (6 - 2) = 8 \Delta \nu_1, \\ \frac{R \alpha^2 Z^4}{3^4} \left(2 - \frac{6}{5} \right) = \frac{8}{15} \Delta \nu_2, \end{cases}$$

$$\text{für } n = 4 \quad \begin{cases} \frac{R \alpha^2 Z^4}{4^4} \left(8 - \frac{8}{3} \right) = 16 \Delta \nu_1, \\ \frac{R \alpha^2 Z^4}{4^4} \left(\frac{8}{3} - \frac{8}{5} \right) = \frac{8}{5} \Delta \nu_2, \\ \frac{R \alpha^2 Z^4}{4^4} \left(\frac{8}{5} - \frac{8}{7} \right) = \frac{8}{35} \Delta \nu_3. \end{cases}$$

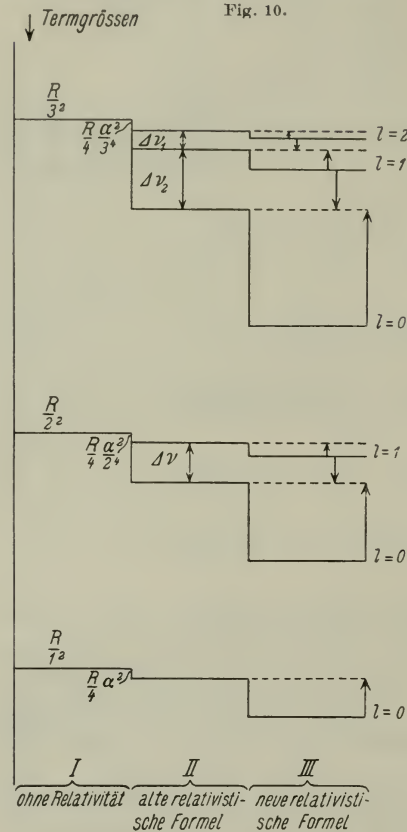
Die $\Delta \nu, \Delta \nu_1, \Delta \nu_2, \dots$ rechter Hand bedeuten diejenigen Wellenzahl-Differenzen, die wir Kap. 6, S. 424 und 425 nach der alten Formel berechnet haben; insbesondere ist $\Delta \nu$ für $Z = 1$ das wohlbekannte Wasserstoff-Dublett $\Delta \nu_{\text{H}}$, Gl. (1) von S. 427. Die Faktoren vor den $\Delta \nu, \Delta \nu_1, \dots$ geben also an, um wieviel die neue Formel von der alten abweicht. Da die alte Formel von der Erfahrung in vollem Umfange bestätigt ist, erweist sich die neue Formel als merklich falsch.

Es gibt noch einen anderen Einwand¹⁾, der gegen unsere Rechnung angeführt werden könnte: der S -Zustand ($l = 0$) zeigt eine Singularität, derentwegen wir ihn als nicht existenzfähig erklären müßten. Nach Gl. (44) wird nämlich für $l = 0$:

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{4} - \alpha^2 Z^2} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} [(1 - 4\alpha^2 Z^2)^{1/2} - 1] = -\alpha^2 Z^2 + \dots < 0,$$

¹⁾ Wir werden allerdings in Kap. II, § 10 sehen, daß dieser Einwand durch eine weitere Fassung der „Randbedingungen“ entkräftet werden kann.

daher wird nach (43) v für $\rho = 0$ gleich ∞ (sehr schwach unendlich wegen des Exponenten $\alpha^2 = 5 \cdot 10^{-5}$, aber immerhin unendlich!). Alle Zustände mit $l = 0$ wären also nach unserer Definition der



Feinstruktur der Wasserstoff-Terme. Nur die Spalten II und III sind innerhalb jedes Terms zueinander maßstabgerecht gezeichnet, die Abstände in Spalte I und die relativen Maßstäbe der verschiedenen Terme sind dagegen willkürlich gewählt. Die neue relativistische Formel ist, da sie den „Elektronen-Spin“ nicht berücksichtigt, falsch. Die richtige relativistische Formel in Kap. II, § 10, wird die Niveaus der Spalte II bestätigen.

Eigenfunktionen strenggenommen verboten.

Es ist nicht überflüssig, die hier gefundenen Energieniveaus mit den richtigen graphisch zu vergleichen. Wir setzen $Z = 1$ und deuten links in Fig. 10 die Lage der unaufgespaltenen Balmer-Terme $\nu = R/n^2$ an (ohne Rücksicht auf ihre absolute Größe). Daneben zeichnen wir die richtige Feinstruktur nach Kap. 6, S. 420, Gl. (6). Wir haben einerseits die „Relativitäts-Korrektur für Kreisbahnen“ $k = n$, welche den betreffenden Term (nach S. 421) um

$$\frac{1}{4} \frac{\alpha^2 R}{n^4}$$

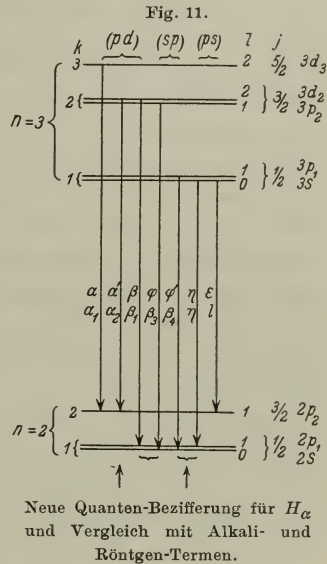
nach unten verschiebt und andererseits die „Aufspaltungen“ $\Delta \nu, \Delta \nu_1$ und $\Delta \nu_2, \dots$ für $n = 2, 3, \dots$ und $k < n$. Rechts in der Figur ist gezeigt, wie sich die Lage dieser Niveaus nach der neuen Formel (47) verschieben würde. Der Elektronen-Drall (oder, wie wir auch sagen können, der Elektronen-Magnetismus) muß diese

Verschiebung rückgängig machen und die in der Mitte der Figur gezeichneten Lagen wiederherstellen. Durch die Pfeile haben wir angedeutet, wie diese Wiederherstellung vor sich geht: Jedes Niveau mit $l > 0$ spaltet in zwei Teile auf und rückt teils nach oben, teils nach unten; nur die Niveaus mit $l = 0$ rücken

lediglich herauf. Dadurch kommt es, daß alle Niveaus, mit Ausnahme des in jedem Feinstruktur-Komplex obersten, doppelt zu zählen sind und zu zwei benachbarten l -Werten gehören. Wir kommen so zu einer Bezifferung der Niveaus, welche der im vorigen § betonten Alkali-Natur des Wasserstoff-Spektrums entspricht und welche durch die dort bereits eingeführte Quantenzahl j präzisiert wird.

Das Nähere erläutern wir durch Fig. 11, die der Wasserstoff-Linie H_α entspricht. Die in Wirklichkeit zusammenfallenden Niveaus sind in der Figur etwas getrennt gezeichnet. Links steht die Bezifferung nach der alten Theorie durch die Quantenzahl k , rechts die neue Bezifferung durch die Zahlen l und $j = l \pm \frac{1}{2}$, wobei (vgl. S. 110) $\pm \frac{1}{2}$ gerade die Mitwirkung des Elektronendralls erkennen läßt. Ferner sind die Term-Bezeichnungen s, p, d beige setzt, wie sie bei den Alkali-Spektren üblich sind, mit davor geschriebener Hauptquantenzahl n und mit einem Index, der eigentlich j , also halbzahlig sein sollte, der aber hier ganzzahlig gleich $j + \frac{1}{2}$ gedruckt ist.

Der Unterschied zwischen der alten und neuen Bezifferung kommt in der Zahl der erlaubten Kombinationen zum Ausdruck. Nach der alten Bezifferung sind es drei (vgl. Kap. 6, S. 432, und zwar nicht nur für H_α , sondern für alle Balmer-Linien). Nach der neuen Bezifferung haben wir im ganzen sieben mögliche Übergänge, drei vom Charakter (pd) , je zwei vom Charakter (ps) oder (sp) . Diese sieben Übergänge sind bei den Alkali- und Röntgen-Termen wirklich vorhanden und verschieden; die Benennung der entstehenden Röntgenlinien (L -Serie) ist in der Mitte der Figur angedeutet, und zwar in der erweiterten Moseleyschen Bezeichnung, wie wir sie früher gebraucht haben, und darunter in der Siegbahnschen Bezeichnung (vgl. Kap. 4, S. 264). Beim Wasserstoff werden aber von diesen sieben Übergängen zwei Paare identisch, wegen gleicher Anfangs- und Endniveaus, sie sind in der Figur am unteren Rande zusammengeklammert worden. Es bleiben also fünf Feinstruktur-Komponenten, bei H_α und ebenso bei allen übrigen Balmer-



linien. Die zwei gegenüber der alten Theorie hinzugekommenen Komponenten sind in der Figur durch Pfeile am unteren Rande der Figur hervorgehoben. Obschon schwach, sind sie von G. Hansen¹⁾, und zwar ohne Kenntnis der neuen Theorie, aus seinen photometrischen Aufnahmen tatsächlich herausanalysiert worden.

Ähnliches gilt von den anderen Wasserstoff-Serien. Die Lyman-Serie, die früher aus „streng einfachen Linien“ bestehen sollte, vgl. 6. Kap., S. 434, ist nach der neuen Auffassung eine Dublett-Serie wie die Hauptserie der Alkalien. Die Paschen-Serie und die ihr bei He^+ entsprechende Fowler-Serie mit der berühmten Linie $\lambda = 4686$ sollten früher je aus fünf Komponenten bestehen (vgl. S. 437); die Alkali-Auffassung liefert zunächst 13 Komponenten [nämlich $3 + 3 + 3 + 2 + 2$ Übergänge vom Charakter (df), (pd), (dp), (sp) und (ps)], von denen aber fünf Paare zusammenfallen, so daß acht verschiedene Kombinationen übrigbleiben, also drei mehr als nach der alten Theorie. Die Paschenschen Aufnahmen, Fig. 89 bis 92 in Kap. 6, geben, wie zuerst Goudsmit und Uhlenbeck bemerkt haben, von diesen drei Komponenten zum Teil direkte Kunde. Dagegen mußte ihr Auftreten früher auf einen beginnenden Stark-Effekt zurückgeführt werden, was unbefriedigend war.

Daß die Balmerlinien in den Aufnahmen von Försterling und Hansen den Paschen-Back-Effekt zeigen, wurde schon S. 112 als durchschlagendes Argument für die neue alkali-artige Auffassung des Wasserstoff-Spektrums angeführt.

F. Historisches und Kritisches.

Die relativistische Verallgemeinerung der Wellengleichung wurde von Schrödinger am Ende seiner vierten Mitteilung angegeben und fast gleichzeitig von verschiedenen anderen Autoren gefunden. Wir nennen

O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **37**, 895 (1926).

V. Fock, ebenda **38**, 242 (1926); **39**, 226 (1926).

J. Kudar, Ann. d. Phys. **81**, 632 (1926).

W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **40**, 117 (1926).

Th. de Donder und H. van den Dungen, C. R., Juli 1926.

Das relativistisch verallgemeinerte Variationsprinzip ist in den zitierten Arbeiten von Gordon und Fock entwickelt. Der

¹⁾ Ann. d. Phys. **78**, 558 (1925).

relativistische Viererstrom wird außer bei Gordon, l. c., von Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 265 (1927), definiert.

Auch die neue Auffassung des Wasserstoff-Spektrums wurde von mehreren Seiten vorgeschlagen:

S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, *Physica* **5**, 266 (1925).

J. C. Slater, *Proc. Nat. Acad.* **11**, 732 (1925).

A. Sommerfeld und A. Unsöld, *Zeitschr. f. Phys.* **36**, 259 (1926); **38**, 237 (1926).

Schließlich aber müssen wir betonen, daß nach neuesten Arbeiten von Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, Februar und März 1928, das Problem der relativistischen Verallgemeinerung der Wellengleichung ein ganz neues Gesicht bekommen hat. Dirac zeigt, daß dieses Problem engstens mit der Kreiselnatur des Elektrons zusammenhängt und daß der Elektronen-Drall oder der Elektronen-Magnetismus eine notwendige analytische Folge der richtig formulierten relativistischen Wellengleichung sei. Wir gehen hierauf im nächsten Kapitel ein und werden dort zeigen, in welchen Punkten die in diesem § entwickelte Theorie zu ändern ist, um sie den neuen Erkenntnissen Diracs anzugleichen.

Durch diese Diracsche Entdeckung findet die alte Streitfrage nach der Bedeutung der relativistischen Feinstruktur-Formel eine äußerst befriedigende Lösung. Ursprünglich aus der Relativitätstheorie abgeleitet, wurde die Feinstruktur-Formel verschiedentlich als magnetischen Ursprungs erklärt. Millikan und Bowen¹⁾ glaubten aus dem großen von ihnen gewonnenen Material der „stripped atoms“ schließen zu müssen, daß nur bei Wasserstoff (und He^+ usw.) die Aufspaltung der Niveaus relativistisch, bei den übrigen Atomen und den Röntgen-Spektren dagegen magnetisch bedingt sei, wobei dann die Gleichheit der beidemale gültigen Formeln eine Art Zufall gewesen wäre. Durch Dirac wissen wir jetzt, daß diese Gleichheit in der Natur des Elektronen-Magnetismus begründet ist. Dieser ist selbst relativistischen Ursprungs. Statt eines unverständlichen Zufalls zeigt sich hier also eine tiefliegende Identität, die schließlich zur Lösung des Elektronen-Problems selbst führen muß, nämlich zur Lösung der Fragen: Weshalb tritt die negative und positive Elektrizität in Elementarquanten auf, weshalb ist ihre Masse ungleich, welches ist ihre Struktur, wie halten sie zusammen?

¹⁾ *Phil. Mag.* **49**, 923 (1925).

§ 10.

Der Zeeman-Effekt.

Der normale Zeeman-Effekt, wie er zuerst von H. A. Lorentz theoretisch begründet ist, tritt nach unserer heutigen Auffassung nur bei wirklichen Singulett-Linien auf. Das sind Übergänge zwischen zwei Zuständen, in deren jedem der resultierende Elektronendrehimpuls s (vgl. S. 102) zu Null kompensiert ist. Beispiel: Parhelium mit zwei Elektronen von entgegengesetzt gerichtetem Drehimpuls. Die Wasserstoff-Linien, bei denen wir früher normalen Zeeman-Effekt vermuteten, gehören nicht zu ihnen und zeigen in Wirklichkeit den anomalen Zeeman-Effekt der Alkalien (vgl. den vorigen § unter E). Unsere bisherige Fundierung der Wellenmechanik reicht aus, um den normalen Zeeman-Effekt glatt und vollständig zu behandeln. Für den anomalen Zeeman-Effekt bedarf sie der Ergänzung durch das Kreiselektron.

Die wellenmechanische Behandlung des normalen Zeeman-Effektes gründet sich auf Gl. (10) in § 9. Diese Gleichung vernachlässigt die relativistischen Korrekturen, die für den Zeeman-Effekt nicht interessieren, bringt aber den Einfluß des Magnetfeldes durch das Glied $(\mathfrak{A} \text{ grad } u)$ zum Ausdruck. Bei einem homogenen Magnetfeld H parallel der z -Achse setzen wir wie in Zusatz 7, S. 802

$$(1) \quad \mathfrak{A}_x = -\frac{1}{2} H y, \quad \mathfrak{A}_y = \frac{1}{2} H x, \quad \mathfrak{A}_z = 0.$$

Dann wird nämlich nach der Formel $\mathfrak{S} = \text{rot } \mathfrak{A}$:

$$\mathfrak{S}_x = \mathfrak{S}_y = 0, \quad \mathfrak{S}_z = H.$$

Mit (1) berechnen wir

$$(2) \quad (\mathfrak{A} \text{ grad } u) = \frac{H}{2} \left(x \frac{\partial u}{\partial y} - y \frac{\partial u}{\partial x} \right).$$

Die rechts in der Klammer stehende Größe ist aber bei Einführung von Polar-Koordinaten r, ϑ, φ gleich $\partial u / \partial \varphi$, wie man leicht nachrechnet. Also gilt auch:

$$(\mathfrak{A} \text{ grad } u) = \frac{H}{2} \frac{\partial u}{\partial \varphi},$$

und Gl. (10) in § 9 geht über in:

$$(3) \quad \Delta u + \frac{4\pi i}{h} \left\{ \frac{eH}{2c} \frac{\partial u}{\partial \varphi} - \mu \frac{\partial u}{\partial t} \right\} - \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E_0 + U) u = 0.$$

Dabei haben wir für m_0 , um einer Verwechslung mit der magnetischen Quantenzahl m vorzubeugen, μ geschrieben. Zur Integration setzen wir

$$(4) \quad u = \psi e^{\frac{2\pi i E' t}{h}}, \quad \psi = R P_l^m(\cos \vartheta) e^{i m \varphi}.$$

Die exponentielle Form der Abhängigkeit von φ ist hier notwendig und nicht, wie beim Kepler-Problem ohne Magnetfeld, nur durch Bequemlichkeits-Rücksichten diktiert. Denn wir könnten Gl. (3) wegen des Gliedes mit $\partial u / \partial \varphi$ überhaupt nicht durch Separation lösen, wenn wir $\frac{\cos}{\sin} m \varphi$ statt $e^{i m \varphi}$ schreiben würden. Diese Bemerkung ist wesentlich für die Betrachtungen in § 8, S. 109, welche unsere Berechnung des magnetischen Moments M rechtfertigten. Wir haben hier zum ersten Male einen Fall vor uns, wo die komplexe Form von ψ durch die Natur des Problems bedingt ist.

Setzen wir (4) in (3) ein, so entsteht als Differentialgleichung für ψ :

$$(5) \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left\{ E' - \frac{h e H}{4\pi \mu c} m - E_0 - U \right\} \psi = 0.$$

Diese Gleichung wird mit Gl. (1) in § 7 identisch, wenn wir machen

$$(6) \quad E' - \frac{h e H}{4\pi \mu c} m - E_0 = E.$$

Infolgedessen übertragen sich alle Ergebnisse des § 7 über die Eigenwerte E und die Eigenfunktionen ψ : Die Zustände mit und ohne Magnetfeld unterscheiden sich nur durch den Wert der Energie, nicht durch die Form der Eigenfunktionen. Dies ist das wellenmechanische Analogon des Larmorschen Satzes. Führen wir noch die Larmor-Präzession ein [Kap. 5, S. 389, Gl. (2)]:

$$(6a) \quad \omega_L = \frac{1}{2} \frac{e H}{\mu c},$$

so lautet Gl. (6)

$$(7) \quad E' = E_0 + E + \frac{h}{2\pi} \omega_L m.$$

Führen wir ferner die Kreisfrequenz ω der durch (4) dargestellten Schwingung ein, indem wir setzen:

$$e^{\frac{2\pi i}{h} E' t} = e^{i \omega t},$$

so ergibt sich nach (7)

$$(8) \quad \omega = \frac{2\pi}{h}(E_0 + E) + \omega_L m,$$

und die Exponentialfunktionen in (4) fassen sich zusammen zu

$$(9) \quad e^{i(\omega t + m\varphi)}.$$

Der Zustand läßt sich hiernach beschreiben als eine zirkuläre Schwingung, welche um die Richtung der magnetischen Kraftlinien umläuft. Die Schwingungsphase ist $\omega t + m\varphi$, die Phasengeschwindigkeit also, bei entsprechender Definition wie in § 5, Gl. (4):

$$(10) \quad a = \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\omega}{m}.$$

Da $|E| \ll E_0$ und um so mehr $\omega_L m \ll E_0$ ist, ergibt sich aus (8)

$$\omega \sim \frac{2\pi}{h} E_0 = \frac{2\pi u}{h} c^2 \sim 9 \cdot 10^{20} \text{ sec}^{-1}$$

und daher aus (10)

$$a \sim -\frac{1}{m} \cdot 9 \cdot 10^{20} \text{ sec}^{-1}.$$

Der Zustand läuft also mit ungeheurer Geschwindigkeit um; die Umlaufdauer ist noch wesentlich kürzer als die Schwingungsdauer harter Röntgenstrahlen. Mit der klassischen Larmor-Präzession scheint dieser Umlauf nichts zu tun zu haben.

Epstein¹⁾ hat daraus den Schluß gezogen, daß die hier wiedergegebene einfachste und nächstliegende Behandlung des Zeeman-Effektes inkorrekt sei und durch eine eingehendere Betrachtung ersetzt werden müsse, bei der nach dem Vorgange von H. A. Lorentz das magnetisch beeinflusste Atom mit dem das Magnetfeld erzeugenden Strom zu einem Gesamt-System vereinigt wird. Zweifellos ist die Epsteinsche Methode lehrreich und physikalisch wohl begründet. Daß aber auch unsere direktere Methode berechtigt ist, zeigt die folgende Überlegung²⁾:

Vergleicht man unseren Ansatz (9) für die fortschreitende zirkuläre Welle mit dem Ansatz (2) in § 5 für die fortschreitende lineare Welle, so erkennt man, daß m die Stelle der früheren Wellenzahl k vertritt. In der Tat bedeutet ja m die Anzahl der Wellen, die auf den Winkel 2π kommen, so wie k die Anzahl Wellen bedeutet,

¹⁾ Nat. Acad. Washington **12**, 634, November 1926.

²⁾ Ich verdanke sie einem Seminarvortrag von Herrn E. U. Condon aus dem Jahre 1927.

die auf die Länge 2π entfallen. Will man also zur Phasengeschwindigkeit a die zugehörige Gruppengeschwindigkeit b berechnen, so hat man nach (7) in § 5 zu bilden

$$b = \frac{d\omega}{dm}.$$

Der rechts stehende Differentialquotient ist aus Gl. (8) zu entnehmen, welche sozusagen das Dispersionsgesetz für unsere zirkulare Welle angibt, d. h. die Abhängigkeit der Frequenz von der „Wellenzahl“ m . Diese ergibt, da E_0 und E von m unabhängig sind:

$$(11) \quad b = \frac{d\omega}{dm} = \omega_L.$$

Während also die Phasengeschwindigkeit ungeheuer schnell ist, wird die Gruppengeschwindigkeit gleich der wohlbekannteren langsamen Winkelgeschwindigkeit der Larmor-Präzession.

Durch diesen einleuchtenden Zusammenhang mit der Larmor-Präzession wird nicht nur der überraschend hohe Wert der Phasengeschwindigkeit motiviert, sondern auch die vorangehende Methode nachträglich gerechtfertigt. Die Verhältnisse liegen hier ganz analog zu den uns bekannten Verhältnissen bei den de Broglie-Wellen: Die Wellenphase pflanzte sich, vgl. § 5, mit Überlichtgeschwindigkeit (c^2/v) fort, die Wellengruppe aber mit der Geschwindigkeit v der Materie. Es liegt nahe, auch im jetzigen Falle aus der Gruppengeschwindigkeit auf die Bewegung der Materie zu schließen, also anzunehmen, daß die Larmor-Präzession auch jetzt wie in der klassischen Mechanik als Elektronen-Umlauf zu deuten sei.

Hierbei muß aber noch auf einen scheinbaren Widerspruch hingewiesen werden: Wir haben in Gl. (11) nach der Quantenzahl m differenziert, wie wenn es sich um eine kontinuierlich veränderliche Größe handelte, während doch m durch die Eindeutigkeits-Forderung für ψ ganzzahlig festgelegt ist. Zur Auflösung dieses Widerspruchs müssen wir auf die allgemeinen Erörterungen im Anfange des § 8 zurückgreifen. Wir sagten dort: Wenn die Energie als Eigenwert scharf bestimmt ist, wird die Zeit-Koordinate des Elektrons unbestimmt und die Bahn-Vorstellung verwaschen. Wollen wir jetzt umgekehrt etwas über den Umlauf des Elektrons erfahren, so müssen wir die scharfe Bestimmung der Energie aufheben. Nach Gl. (7) kommt m in der Energie E' vor; indem wir m kontinuierlich variieren, wird auch E' kontinuierlich verändert. Dies ist notwendig, damit wir überhaupt von einer Gruppengeschwindigkeit als Umlauf-

geschwindigkeit des Elektrons sprechen können. Wir sehen also, daß die scheinbar unerlaubte Differentiation nach m zusammenhängt mit der in § 8, A angedeuteten „Ungenauigkeits-Relation“.

Übrigens tritt dieselbe Schwierigkeit schon bei der geradlinigen Bewegung des Elektrons auf. Auch hier wird ja nach de Broglie die Geschwindigkeit v des Elektrons durch Differentiation nach der Wellenlänge λ (bzw. ihrem Reziproken, der Wellenzahl k) gewonnen. Dabei ist λ zwar kontinuierlicher Werte fähig, solange wir das Elektron im unbegrenzten Raume betrachten; sofern wir es aber in einen Hohlraum eingeschlossen denken, sind auch hier die λ diskret festgelegt, analog zu unserem m im Zeeman-Effekt. Die Zuordnung der Gruppengeschwindigkeit v zur Elektronenwelle erfordert also auch hier die Aufhebung dieser diskreten Festlegung und macht es nötig, der Wellenlänge λ , ebenso wie unserem m , einen kontinuierlichen Spielraum zuzuschreiben.

Wir können nun leicht zeigen, daß unsere wellenmechanische Behandlung des normalen Zeeman-Effektes alle Resultate enthält, die wir in Kap. 5, § 7 aus der früheren Theorie abgeleitet hatten. Nach Gl. (7) ist die magnetische Zusatz-Energie ΔE , d. h. die Differenz zwischen E' und $E_0 + E$, gegeben durch

$$\Delta E = \frac{m}{2\pi} \omega_L h.$$

Dies ist (von kleinen Änderungen in der Bezeichnung abgesehen) mit Gl. (12) von S. 393 identisch. Indem wir die Differenz zwischen einem Anfangs-Zustande 1 und einem Endzustande 2 nehmen, erhalten wir für die magnetische Änderung der Wellenzahl ν nach der Frequenz-Bedingung

$$\Delta \nu = \frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{h} = \frac{m_1 - m_2}{2\pi} \omega_L,$$

oder mit Rücksicht auf (6a)

$$(12) \quad \Delta \nu = (m_1 - m_2) \frac{e}{\mu} \frac{H}{4\pi c}.$$

Dies ist die frühere Gl. (14) von S. 393.

Die Überlegenheit der neuen Methode gegenüber der alten zeigt sich nun aber darin, daß wir jetzt auch die Auswahl- und Polarisationsregeln aus demselben mathematischen Schema erhalten wie die Energiewerte. Da die Eigenfunktionen und die mit ihnen gebildeten „Matrixelemente“ der Koordinaten dieselben sind wie beim

Kepler-Problem ohne Magnetfeld, können wir uns bezüglich der Auswahlregel für m auf § 7, E, Gl. (37a) berufen. Diese besagt, daß nur die Übergänge

$$m \begin{cases} \nearrow m \\ \searrow m \pm 1 \end{cases}$$

mit einer von Null verschiedenen Intensität auftreten können. Gleichzeitig können wir die zugehörigen Polarisierungen aus § 6, B, S. 65 entnehmen. Beim Übergange $m \rightarrow m$ entsteht hiernach eine Schwingung, die linear nach der z -Achse (= Achse des Magnetfeldes) polarisiert ist, beim Übergange $m \rightarrow m \pm 1$ je eine zirkuläre Schwingung in der Ebene senkrecht zum Magnetfelde. Im ersten Falle wird $m_1 - m_2 = 0$ und nach Gl. (12) $\Delta v = 0$; im zweiten Falle ist $m_1 - m_2 = \pm 1$, also nach (12)

$$\Delta v = \pm \frac{e}{\mu} \frac{H}{4\pi c}.$$

Damit haben wir das normale Lorentzsche Triplett abgeleitet, entsprechend Gl. (16) von S. 394 und Fig. 84 von S. 386. Offenbar erhält man nun auch durch Auswertung der betreffenden Matrix-Elemente die Intensitäten der drei Triplett-Komponenten, nämlich bei transversaler Beobachtung eine doppelt so große Intensität für die Mittelkomponente, als für jede der beiden Seitenkomponenten.

Schließlich sei nochmals darauf hingewiesen, daß der normale Zeeman-Effekt nur unter ganz besonderen Bedingungen zu erwarten ist, und daß schon beim H-Atom der Zeeman-Effekt *a normal* auftritt.

§ 11.

Das Molekül als symmetrischer Kreisel.

In Kap. 9 haben wir unterschieden zwischen zweiatomigen Molekülen, deren Trägheitsmoment um die Verbindungslinie der Kerne verschwindet und die daher kein Impuls-Moment um diese Achse aufnehmen können, und Kreisel-Molekülen, deren Trägheitsmoment ein Rotations-Ellipsoid ist und die daher einen Drall um die Symmetrie-Achse haben können. Letztere entsprechen dem „symmetrischen Kreisel“ der gewöhnlichen Mechanik, sofern man die Konfiguration der Atome als starr ansehen darf. Das viel kompliziertere Problem des unsymmetrischen Kreisels (allgemeines Trägheitsellipsoid) haben wir früher (S. 744) nur angedeutet und werden es auch im folgenden nicht behandeln.

Die Frage nach der Quantelung des symmetrischen Kreisel-Moleküls hat ein erhöhtes Interesse gewonnen, seitdem Victor

Henri¹⁾ im Formaldehyd, CH_2O , ein Beispiel gefunden hat, dessen Bandenspektren die deutlichen Kennzeichen der beiden Trägheitsmomente, C um die Figurenachse und A um die Äquatorachse, tragen. Die Quantenformel für solche Moleküle wurde schon in Kap. 9, § 6, Gl. (7) abgeleitet. Die wellenmechanische Ableitung bestätigt diese Formel, aber wieder mit dem charakteristischen Unterschiede, daß $m(m+1)$ an die Stelle des früheren m^2 tritt ($m = \text{Rotations-Quantenzahl}$ für den gesamten Drehimpuls). Von dem Oscillations-Term des Bandenspektrums sehen wir hier ab, da wir ja die Molekel als starren Körper behandeln wollten.

Wir gehen auf dieses Problem näher ein, nicht nur wegen seiner Wichtigkeit für die Bandentheorie, sondern auch aus methodischen Gründen. Einmal gibt es uns Gelegenheit, allgemeine Koordinaten, hier die Eulerschen Winkel, in die Wellengleichung einzuführen. Sodann liefert es ein vorzügliches Beispiel für die Kraft unserer „Polynom-Methode“, durch die wir die Rechnung gegenüber den sonst in der Literatur gegebenen Darstellungen²⁾ vereinfachen werden.

A. Die Wellengleichung in allgemeinen Koordinaten.

Wie in der gewöhnlichen Mechanik das Hamiltonsche Prinzip, erleichtert in der Wellenmechanik das Variations-Prinzip aus § 9, D die Einführung allgemeiner Koordinaten. Da wir uns hier nicht für die Relativitäts-Korrekturen interessieren, können wir die vereinfachte Form (38a) des Variations-Prinzips benutzen.

Wir denken wie dort zunächst an den einzelnen Massenpunkt und drücken seine drei rechtwinkligen Koordinaten x, y, z durch drei allgemeine Koordinaten aus, die wir ϑ, χ, φ oder zusammenfassend q nennen wollen, ohne sie zunächst näher zu definieren. Dann wird

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \vartheta_x + \frac{\partial \psi}{\partial \chi} \chi_x + \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \varphi_x,$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \vartheta_y + \dots,$$

¹⁾ Nature 118, 225 (1926). Victor Henri und Svend Aage Schou, Zeitschr. f. Phys. 49, 774, 1928.

²⁾ F. Reiche, Zeitschr. f. Phys. 39, 444 (1926); R. de L. Kronig und Rabi, Phys. Rev. 29, 262 (1927); C. Manneback, Phys. Zeitschr. 28, 72 (1927); D. M. Dennison, Phys. Rev. 28, 318 (1926) (nach der Matrizen-Methode). Wegen Intensitätsfragen vgl. Rademacher und Reiche, Zeitschr. f. Phys. 42, 453 (1927).

wo die Indizes bei $\vartheta \dots$ Differentiationen bedeuten. Mit den Abkürzungen

$$(1) \quad \begin{cases} [\vartheta \vartheta] = \frac{1}{2m} (\vartheta_x^2 + \vartheta_y^2 + \vartheta_z^2), \\ [\vartheta \chi] = \frac{1}{2m} (\vartheta_x \chi_x + \vartheta_y \chi_y + \vartheta_z \chi_z), \dots \end{cases}$$

hat man dann für den in § 9, Gl. (38a) vorkommenden Differential-Ausdruck:

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 \right] \\ = [\vartheta \vartheta] \left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right)^2 + [\chi \chi] \left(\frac{\partial \psi}{\partial \chi} \right)^2 + \dots + 2 [\vartheta \chi] \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \chi} + \dots \end{cases}$$

Dieselben Koeffizienten $[\vartheta \vartheta]$, $[\vartheta \chi]$, \dots treten aber auch in dem Ausdruck der lebendigen Kraft auf, wenn wir denselben als Funktion der allgemeinen Lagenkoordinaten q und der Impulse $p = p_\vartheta, p_\chi, p_\varphi$ schreiben. Denn es ist zunächst

$$(3) \quad \begin{cases} \dot{\vartheta} = \vartheta_x \dot{x} + \vartheta_y \dot{y} + \vartheta_z \dot{z}, \\ \dot{\chi} = \chi_x \dot{x} + \dots, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

und daher

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\vartheta}} \frac{\partial \dot{\vartheta}}{\partial \dot{x}} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\chi}} \frac{\partial \dot{\chi}}{\partial \dot{x}} + \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}} \frac{\partial \dot{\varphi}}{\partial \dot{x}} = \vartheta_x \frac{\partial T}{\partial \dot{\vartheta}} + \chi_x \frac{\partial T}{\partial \dot{\chi}} + \varphi_x \frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}}, \\ \frac{\partial T}{\partial \dot{y}} = \vartheta_y \frac{\partial T}{\partial \dot{\vartheta}} + \dots, \\ \dots \dots \dots \end{cases}$$

Nach der allgemeinen Definition der Impuls-Koordinaten [Kap. 2, S. 96, Gl. (5)] sind die linken Seiten dieser Gleichungen die rechtwinkligen Impulse p_x, p_y, p_z und die Differentialquotienten rechts die Impulse $p_\vartheta, p_\chi, p_\varphi$ ¹⁾. Setzen wir dies in (4) ein, so entsteht:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{1}{m} (\vartheta_x p_\vartheta + \chi_x p_\chi + \varphi_x p_\varphi), \\ \dot{y} &= \frac{1}{m} (\vartheta_y p_\vartheta + \dots), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

¹⁾ Der Vergleich von (3) und (4) zeigt, nebenbei bemerkt, die bekannte Tatsache: Die Impulse transformieren sich kontravariant zu den Geschwindigkeiten.

Somit ergibt sich mit Rücksicht auf (1)

$$(5) \quad \begin{cases} T(q, p) = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \\ \quad \quad \quad = [\vartheta\vartheta] p_{\vartheta}^2 + [\chi\chi] p_{\chi}^2 + \dots + 2[\vartheta\chi] p_{\vartheta} p_{\chi} + \dots \end{cases}$$

Wir haben also in der Tat hier dieselben Koeffizienten $[\vartheta\vartheta] \dots$ wie in (2) und entnehmen daraus die schon S. 131 formulierte Regel, jetzt erweitert auf beliebige Koordinaten: Man bildet den Ausdruck H in § 9, Gl. (38a), indem man die Hamiltonsche Funktion der klassischen Mechanik gliedweise mit ψ^2 multipliziert und $p_k \psi$ ersetzt durch

$$\frac{h}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial q_k}.$$

So entsteht der transformierte Ausdruck von H :

$$(6) \quad \begin{cases} H = T\left(q, \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial q}\right) + V\psi^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} \left\{ [\vartheta\vartheta] \left(\frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right)^2 \right. \\ \quad \quad \quad \left. + [\chi\chi] \left(\frac{\partial \psi}{\partial \chi}\right)^2 + \dots + 2[\vartheta\chi] \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \chi} + \dots \right\} + V\psi^2. \end{cases}$$

Das Variations-Prinzip aus § 9, (38a, b) lautet daraufhin, wenn man wie S. 132 den Lagrangeschen Multiplikator der Normierungs-Bedingung mit $-E$ bezeichnet:

$$(7) \quad \delta \int \left\{ T\left(q, \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial q}\right) - E + V \right\} \psi^2 d\tau = 0.$$

Natürlich muß nun auch $d\tau = dx dy dz$ sinngemäß transformiert, d. h. ersetzt werden durch $D d\vartheta d\chi d\psi$, abgekürzt $D dq$, wo D die Funktional-Determinante der Transformation ist:

$$(8) \quad D = \begin{vmatrix} x_{\vartheta} & y_{\vartheta} & z_{\vartheta} \\ x_{\chi} & y_{\chi} & z_{\chi} \\ x_{\varphi} & y_{\varphi} & z_{\varphi} \end{vmatrix}$$

Die Indizes bedeuten hier, ähnlich wie oben, Differentiationen:

$$x_{\vartheta} = \frac{\partial x}{\partial \vartheta} \text{ usw.}$$

entsprechend dem früheren

$$\vartheta_x = \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \text{ usw.}$$

Ausführung der Variation in (7) liefert nun zunächst:

$$\int \left\{ D \sum_k \frac{\partial T}{\partial p_k} \cdot \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \delta \psi}{\partial q_k} - 2 D (E - V) \psi \delta \psi \right\} dq = 0$$

und nach einer partiellen Integration

$$(9) \quad - \int \left\{ \frac{h}{2\pi} \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left(D \frac{\partial T}{\partial p_k} \right) + 2 D (E - V) \psi \right\} \delta \psi dq = 0.$$

Die bei der partiellen Integration entstehenden „Oberflächen-Integrale“ haben wir fortgelassen, da sie nötigenfalls durch die Neben-Bedingung: $\delta \psi = 0$ „auf dem Rande“, zum Verschwinden gebracht werden können. Da $\delta \psi$ im übrigen willkürlich ist, muß der Faktor von $\delta \psi$ in (9) gleich Null gesetzt werden. Dies liefert die transformierte Wellengleichung. Auf Grund des Ausdrucks (5), in dem jetzt natürlich p_k zu ersetzen ist durch

$$\frac{h}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial q_k},$$

lautet sie explizite:

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left\{ D \left([\vartheta \vartheta] \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + [\chi \vartheta] \frac{\partial \psi}{\partial \chi} + [\varphi \vartheta] \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \right\} \\ + \frac{\partial}{\partial \chi} \left\{ D \left([\vartheta \chi] \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + [\chi \chi] \frac{\partial \psi}{\partial \chi} + [\varphi \chi] \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \right\} \\ + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left\{ D \left([\vartheta \varphi] \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + [\chi \varphi] \frac{\partial \psi}{\partial \chi} + [\varphi \varphi] \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \right\} \\ + \frac{4\pi^2}{h^2} D (E - V) \psi = 0. \end{array} \right.$$

Sie ist sich selbst adjungiert [vgl. die Bedingungen¹⁾ (19) in § 9] wie jede Differentialgleichung, die aus einem Variations-Prinzip hervorgegangen ist.

B. Anwendung auf die Eulerschen Winkel und die Drehung des starren Körpers.

Die soeben gewonnene Gleichungsform gilt aber nicht nur für den einzelnen Massenpunkt, sondern ebenso für ein System von Massenpunkten, wobei nur gegebenenfalls die Zahl der Koordinaten zu vermehren, nämlich gleich der Zahl der Freiheitsgrade des

¹⁾ Diese Bedingungen sind allerdings nur für zwei unabhängige Variable x, y formuliert. Man kann sie aber je auf ein Paar der Variablen ϑ, χ, φ anwenden und zeigen, daß sie erfüllt sind.

Systems zu machen ist. In der Tat sahen wir bereits in § 1, Gl. (12), daß es bei mehreren Massenpunkten (Index α) nur nötig war, $\Delta \psi/m$ in der Wellengleichung zu ersetzen durch

$$\sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \psi.$$

Daraus folgt, daß im Variationsprinzip, § 9, Gl. (38a) der Ausdruck

$$\frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \dots \right]$$

durch eine entsprechende Summe über α mit m_{α} im Nenner zu ersetzen ist. Da aber auch T nach (5) bei mehreren Massenpunkten durch eine analoge Summe dargestellt wird, bleibt (6) und (10) der Form nach ungeändert, wobei natürlich jetzt $[\vartheta \vartheta]$, $[\vartheta \chi]$, ... die Koeffizienten von $T(q, p)$ für das ganze Punktsystem bedeuten.

Das Punktsystem des starren Körpers hat drei Freiheitsgrade; geeignete Koordinaten sind die Eulerschen Winkel, die gewöhnlich ϑ, ψ, φ genannt werden, für die wir hier aber, da ψ für die Wellenfunktion verbraucht ist, die unter A benutzten Bezeichnungen ϑ, χ, φ beibehalten werden. Diese Winkel definieren bekanntlich die Lage des im Kreisel festen Bezugs-Systems der Figurenachsens (Z -Achse = Rotations-Achse des Trägheits-Ellipsoids) und Äquatorebene (XY -Ebene) gegen ein im Raume festes, übrigens aber beliebig gelegenes xyz -System, wobei die Schnittlinie der XY - mit der xy -Ebene die „Knotenlinie“ K heißt. Und zwar bedeutet ϑ den Winkel zwischen z - und Z -Achse, χ den Winkel zwischen Knotenlinie und x -Achse, φ den Winkel zwischen Knotenlinie und X -Achse; ϑ liegt zwischen 0 und π , χ und φ zwischen 0 und 2π .

Die kinetische Energie des symmetrischen Kreisels wird bekanntlich als Funktion dieser Winkel und der zugehörigen Winkelgeschwindigkeiten geschrieben:

$$(11) \quad T(q, \dot{q}) = \frac{A}{2} (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\chi}^2) + \frac{C}{2} (\dot{\varphi} + \cos \vartheta \dot{\chi})^2.$$

Um auch hier keine Lücke zu lassen, beweisen wir diese Formel sehr einfach wie folgt: Wir gehen aus von der allgemeinen Definitionsgleichung der Haupt-Trägheitsmomente

$$T = \frac{1}{2} (A \omega_X^2 + B \omega_Y^2 + C \omega_Z^2);$$

$\omega_X, \omega_Y, \omega_Z$ beziehen sich auf die soeben genannten, im Kreisel festen Hauptachsen X, Y, Z (die gewöhnliche Bezeichnung p, q, r ver-

meiden wir, weil wir p und q in anderer Bedeutung benutzt haben). Für den symmetrischen Kreisel $A = B$ hat man also

$$(11a) \quad T = \frac{A}{2} \omega_A^2 + \frac{C}{2} \omega_Z^2.$$

$\omega_A = (\omega_x^2 + \omega_y^2)^{1/2}$ bedeutet die senkrechte Projektion des Drehungsvektors ω in die Äquator-Ebene, ω_Z diejenige auf die Figuren Achse. Daneben betrachten wir die schiefwinkligen Komponenten des Drehungsvektors, nämlich $\dot{\vartheta}$, $\dot{\chi}$, $\dot{\varphi}$ nach der Knotenlinie, der z -Achse und der Figuren Achse. Wir haben also den Drehungsvektor ω in doppelter Weise aufgelöst, einmal in die

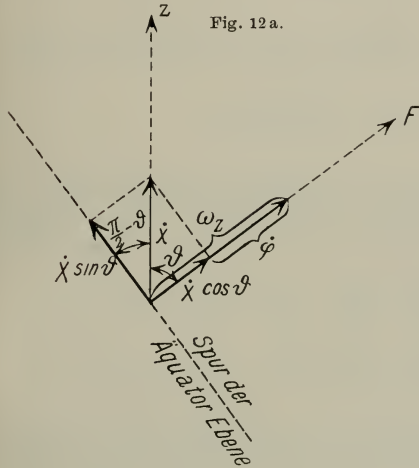


Fig. 12 a.

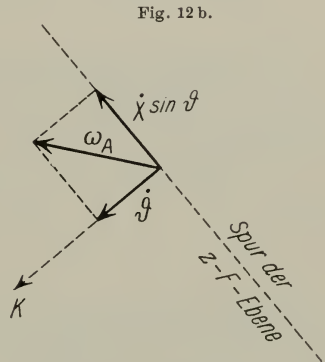


Fig. 12 b.

Ebene durch die Figuren Achse F (Z -Achse) und die z -Achse. Projektion des Drehungsvektors auf die Figuren Achse und auf die Spur der Äquator-Ebene.

Projektion des Drehungsvektors in die Äquator-Ebene.

rechtwinkligen Komponenten ω_Z und ω_A , sodann in den schiefwinkligen Linienzug $\dot{\vartheta}$, $\dot{\chi}$, $\dot{\varphi}$, vgl. Fig. 12 a, b. Projizieren wir diesen Linienzug auf die Figuren Achse, so entsteht ω_Z ; also (Fig. 12 a)

$$(11b) \quad \omega_Z = \dot{\varphi} + \cos \vartheta \dot{\chi}.$$

$\dot{\vartheta}$ liefert hier keinen Beitrag, weil die Knotenlinie senkrecht zur Figuren Achse steht. Sodann projizieren wir diesen Linienzug in die Äquatorebene (Fig. 12 b). Hierbei gibt $\dot{\varphi}$ keinen Beitrag, weil die Figuren Achse senkrecht auf der Äquatorebene steht. $\dot{\vartheta}$ liegt von selbst in der Äquatorebene, nämlich in der Knotenlinie K ; die Projektion von $\dot{\chi}$ fällt in die zur Knotenlinie senkrechte Richtung (nämlich in die Spur der Zeichenebene von Fig. 12 a). Somit ergibt sich

$$(11c) \quad \omega_A^2 = \dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\chi}^2.$$

Setzt man nun (11 b, c) in (11 a) ein, so hat man (11) bewiesen.

Aus (11) folgt

$$\begin{aligned} p_{\vartheta} &= A \dot{\vartheta}, & p_{\chi} &= (A \sin^2 \vartheta + C \cos^2 \vartheta) \dot{\chi} + C \cos \vartheta \dot{\varphi}, \\ p_{\varphi} &= C (\dot{\varphi} + \cos \vartheta \dot{\chi}). \end{aligned}$$

Durch Auflösen und Einsetzen in $T(q, \dot{q})$ erhält man:

$$(11d) \quad T(q, p) = \frac{p_{\vartheta}^2}{2A} + \frac{(p_{\chi} - \cos \vartheta p_{\varphi})^2}{2A \sin^2 \vartheta} + \frac{p_{\varphi}^2}{2C}.$$

Mithin wird

$$(12) \quad \begin{cases} [\vartheta \vartheta] = \frac{1}{2A}, & [\chi \chi] = \frac{1}{2A \sin^2 \vartheta}, & [\varphi \varphi] = \frac{\cos^2 \vartheta}{2A \sin^2 \vartheta} + \frac{1}{2C}, \\ [\vartheta \chi] = [\vartheta \varphi] = 0, & [\chi \varphi] = -\frac{\cos \vartheta}{2A \sin^2 \vartheta}. \end{cases}$$

Es bleibt noch der Wert der Funktional-Determinante D , Gl. (8), zu bestimmen. Um ihn auf die vorstehenden Größen zurückzuführen, können wir so vorgehen: Wir betrachten neben D die Determinante

$$(13) \quad D_1 = \begin{vmatrix} \vartheta_x & \vartheta_y & \vartheta_z \\ \chi_x & \chi_y & \chi_z \\ \varphi_x & \varphi_y & \varphi_z \end{vmatrix}$$

sowie ihr Quadrat und ihr Produkt mit D . Die beiden letzten Größen sind nach dem Multiplikations-Satz der Determinanten zu bilden. Dabei ergibt sich D_1^2 gleich der „Diskriminante“ der quadratischen Form (11d), nämlich:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} D_1^2 &= \begin{vmatrix} [\vartheta \vartheta] & [\vartheta \chi] & [\vartheta \varphi] \\ [\chi \vartheta] & [\chi \chi] & [\chi \varphi] \\ [\varphi \vartheta] & [\varphi \chi] & [\varphi \varphi] \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2A} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2A \sin^2 \vartheta} & \frac{-\cos \vartheta}{2A \sin^2 \vartheta} \\ 0 & \frac{-\cos \vartheta}{2A \sin^2 \vartheta} & \frac{\cos^2 \vartheta}{2A \sin^2 \vartheta} + \frac{1}{2C} \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{8A^2 C \sin^2 \vartheta}. \end{aligned} \right.$$

Andererseits überzeugt man sich, daß

$$(15) \quad DD_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

ist auf Grund der Beziehungen

$$\begin{aligned} \vartheta_x x_\vartheta + \vartheta_y y_\vartheta + \vartheta_z z_\vartheta &= \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} dx + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} dy + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} dz \right) / d\vartheta \\ &= \left(\frac{d\vartheta}{d\vartheta} \right)_{\chi\varphi} = 1 \text{ usw.}, \\ \vartheta_x x_\chi + \vartheta_y y_\chi + \vartheta_z z_\chi &= \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} dx + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} dy + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} dz \right) / d\chi \\ &= \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial \chi} \right)_{\vartheta\varphi} = 0 \text{ usw.} \end{aligned}$$

Aus (14) und (15) entnimmt man also:

$$(16) \quad D = \frac{1}{D_1} = 2A \sin \vartheta \sqrt{2C}.$$

Man braucht jetzt nur noch die Werte (12) und (16) in das Schema (10) einzutragen, um die Wellengleichung unseres Problems zu erhalten:

$$(17) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \chi^2} + \left(\frac{\cos^2 \vartheta}{\sin \vartheta} + \frac{A}{C} \sin \vartheta \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ - \frac{2 \cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \chi \partial \varphi} + \frac{8 \pi^2 A}{h^2} \sin \vartheta (E - V) \psi = 0. \end{cases}$$

Da wir uns nur für die kräftefreie Bewegung unserer Molekel (nicht für ihren bei Reiche ebenfalls behandelten Stark-Effekt) interessieren werden, so haben wir $V = 0$ zu setzen, wobei dann E den Unterschied der Energie gegen die Ruhenergie bedeuten wird.

C. Integration der Wellengleichung.

Aus (17) folgt zunächst, daß χ und φ zyklische Koordinaten sind, wie in der gewöhnlichen Mechanik des symmetrischen Kreisels. In letzterer hat dies bekanntlich zur Folge, daß die zugehörigen Impulse p_χ und p_φ konstant sind; in der Wellenmechanik gestattet derselbe Umstand, die Abhängigkeit der Wellenfunktion von χ und φ in der speziellen Exponentialform anzusetzen:

$$(18) \quad \psi = \Theta(\vartheta) e^{i\tau\varphi + i\tau'\chi}.$$

Hier müssen τ und τ' ganze (positive oder negative) Zahlen sein, da ψ eine im Bereich der Koordinaten eindeutige und daher in φ und χ periodische Funktion mit der Periode 2π sein muß.

Gl. (17) geht dann in eine gewöhnliche Differentialgleichung für die Unbekannte Θ über:

$$(19) \quad \begin{cases} \sin \vartheta \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) - \left[\tau'^2 + \left(\cos^2 \vartheta + \frac{A}{C} \sin^2 \vartheta \right) \tau^2 \right. \\ \left. - 2 \cos \vartheta \tau \tau' - \frac{8 \pi^2 A E}{h^2} \sin^2 \vartheta \right] \Theta = 0. \end{cases}$$

Wir führen, wie bei den Kugelfunktionen, als neue unabhängige Variable $x = \cos \vartheta$ ein und setzen abkürzend

$$(20) \quad \lambda = \frac{8 \pi^2 A E}{h^2} + \tau^2 - \frac{A}{C} \tau^2.$$

Dann entsteht aus (19) nach leichter Umrechnung

$$(21) \quad \begin{cases} (1-x^2)^2 \frac{d^2 \Theta}{dx^2} - 2x(1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \\ + [\lambda(1-x^2) - \tau^2 - \tau'^2 + 2\tau\tau'x] \Theta = 0. \end{cases}$$

Die einzigen singulären Punkte dieser Differentialgleichung im Bereich $-1 \leq x \leq +1$ sind die Grenzpunkte $x = \pm 1$. Um den Charakter dieser Singularitäten zu prüfen, schreiben wir

$$(21a) \quad 1 \mp x = y,$$

also

$$(21b) \quad x = \pm(1-y), \quad 1 \pm x = 2-y$$

und haben statt (21), wenn die Striche Differentiationen nach y bedeuten:

$$(22) \quad \begin{cases} y^2(2-y)^2 \Theta'' + 2y(1-y)(2-y) \Theta' \\ + \{\lambda y(2-y) - (\tau \mp \tau')^2 \mp 2\tau\tau'y\} \Theta = 0. \end{cases}$$

Wir machen wie in allen früheren Fällen den Ansatz

$$(23) \quad \Theta = y^\gamma \sum a_\nu y^\nu$$

und finden für γ die charakteristische Gleichung [durch Nullsetzen des Faktors von y^ν in der Potenzentwicklung der linken Seite von (22)]:

$$4\gamma(\gamma-1) + 4\gamma - (\tau \mp \tau')^2 = 0,$$

d. h.

$$(24) \quad 4\gamma^2 = (\tau \mp \tau')^2, \quad \gamma = \frac{|\tau \mp \tau'|}{2}.$$

Indem wir das Zeichen des absoluten Betrages eingeführt haben, haben wir bereits diejenige Auswahl zwischen den Wurzeln getroffen, die für die Stetigkeit der Eigenfunktion erforderlich ist.

Wir spalten weiterhin von Θ die beiden charakteristischen Potenzen in den singulären Punkten ab; y zählen wir dabei beispielsweise von der Stelle $x = -1$ aus, so daß nach (21a, b) wird $1 + x = y$, $1 - x = 2 - y$. Dann ändert sich der Ansatz (23) ab in:

$$(25) \quad \Theta = F \cdot v, \quad F = (2 - y)^{\frac{|\tau - \tau'|}{2}} y^{\frac{|\tau + \tau'|}{2}}.$$

Wir suchen die Differentialgleichung, der v genügt, und bilden zu dem Zwecke

$$\begin{aligned} \Theta' &= F \left(v' - \frac{|\tau - \tau'|}{2(2 - y)} v + \frac{|\tau + \tau'|}{2y} v \right), \\ \Theta'' &= F \left(v'' - \frac{|\tau - \tau'|}{2 - y} v' + \frac{|\tau + \tau'|}{y} v' \right. \\ &\quad + \left. \left\{ \frac{|\tau - \tau'| (|\tau - \tau'| - 2)}{4(2 - y)^2} + \frac{|\tau + \tau'| (|\tau + \tau'| - 2)}{4y^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{|\tau - \tau'| |\tau + \tau'|}{2y(2 - y)} \right\} v \right). \end{aligned}$$

Dies setzen wir in Gl. (22), die jetzt mit dem unteren Vorzeichen zu nehmen ist, ein und heben den Faktor $y(2 - y)F$ heraus; es entsteht:

$$(26) \quad \begin{cases} y(2 - y)v'' + [|\tau + \tau'| (2 - y) - |\tau - \tau'| y + 2(1 - y)] v' \\ \quad + (\lambda + A) v = 0. \end{cases}$$

A ist eine Abkürzung für den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} A &= \frac{-(\tau + \tau')^2 + 2\tau\tau'y}{y(2 - y)} + \frac{1}{4} (\tau - \tau')^2 \frac{y}{2 - y} + \frac{1}{4} (\tau + \tau')^2 \frac{2 - y}{y} \\ &\quad - \frac{1}{2} |\tau^2 - \tau'^2| - \frac{1}{2} |\tau - \tau'| \left(\frac{y}{2 - y} + \frac{2(1 - y)}{2 - y} \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} |\tau + \tau'| \left(\frac{2 - y}{y} - \frac{2(1 - y)}{y} \right). \end{aligned}$$

Wir zeigen aber, daß A in Wirklichkeit eine Konstante ist. In der Tat zieht sich die erste Zeile zusammen zu $-\frac{1}{2}(\tau^2 + \tau'^2)$, und die beiden Klammern in der zweiten und dritten Zeile sind gleich 1. Man hat daher

$$(26a) \quad A = -\frac{1}{2}(\tau^2 + \tau'^2) - \frac{1}{2}|\tau^2 - \tau'^2| - \frac{1}{2}|\tau - \tau'| - \frac{1}{2}|\tau + \tau'|.$$

Hier kann man statt der beiden ersten Glieder auch schreiben:

$$-\left(\frac{|\tau + \tau'| + |\tau - \tau'|}{2} \right)^2.$$

Führt man also noch die Abkürzung ein

$$(26b) \quad \tau^* = \frac{1}{2} (|\tau + \tau'| + |\tau - \tau'|),$$

so hat man statt (26a)

$$(26c) \quad A = -\tau^{*2} - \tau^* = -\tau^*(\tau^* + 1),$$

und Gl. (26) schreibt sich

$$(27) \quad \begin{cases} y(2-y)v'' + 2[1 + |\tau + \tau'| - y(\tau^* + 1)]v' \\ + [\lambda - \tau^*(\tau^* + 1)]v = 0. \end{cases}$$

Wir wissen bereits auf Grund der Definitionsgleichung (25), daß sich v an der Stelle $y = 0$ regulär verhält und daher in eine Potenzreihe entwickelt werden kann:

$$(28) \quad v = \sum a_\nu y^\nu.$$

Die Rekursionsformel für die Koeffizienten a_ν erhält man, wenn man die Reihe (28) in (27) einsetzt und z. B. den Faktor von y^ν gleich Null setzt. Die Rekursionsformel wird in unserem Falle zweigliedrig und lautet:

$$(29) \quad \begin{cases} a_{\nu+1} \{2(\nu+1)v + 2(\nu+1)(1 - |\tau + \tau'|)\} \\ + a_\nu \{-\nu(\nu-1) - 2\nu(\tau^* + 1) + \lambda - \tau^*(\tau^* + 1)\} = 0. \end{cases}$$

An dieser Stelle setzt unsere Polynom-Methode ein: wenn wir den Faktor von a_ν für einen gewissen Wert, sagen wir $\nu = \mu$, zum Verschwinden bringen, so verschwinden alle folgenden Koeffizienten a_ν für $\nu > \mu$; unsere Reihe bricht ab und stellt ein Polynom vom Grade μ dar. Dadurch ist nicht nur die Konvergenz gesichert, sondern auch das reguläre Verhalten von v an dem zweiten singulären Punkte $y = 2$ der Differentialgleichung (entsprechend $x = 1$). Gehen wir also mittels (25) und (18) von v zu Θ und ψ zurück, so haben wir die gesuchte Eigenfunktion hergestellt.

Nach der zweiten Zeile von (29) erzwingen wir das Abbrechen der Rekursion für $\nu = \mu$, wenn wir den „Eigenwert“ λ folgendermaßen bestimmen:

$$\lambda = \mu(\mu - 1) + 2\mu(\tau^* + 1) + \tau^*(\tau^* + 1).$$

Dies ist gleichbedeutend mit

$$(30) \quad \lambda = m(m + 1),$$

wenn wir setzen

$$(31) \quad m = \mu + \tau^*.$$

τ^* ist nach (26 b) eine positive ganze Zahl, ebenso wie μ . Denn τ und τ' sind ganze Zahlen (vgl. oben); ferner sind $|\tau + \tau'|$ und $|\tau - \tau'|$ positive ganze Zahlen, die gleichzeitig gerade oder gleichzeitig ungerade sind, so daß ihre halbe Summe jedenfalls ganz wird, und zwar ist nach (26 b) τ^* einfach die größere der beiden Zahlen $|\tau|$ und $|\tau'|$. Mithin wird nach (31) auch m eine positive ganze Zahl.

Aus (30) folgt nun wegen (20):

$$(32) \quad E = \frac{m(m+1)h^2}{8\pi^2 A} + \frac{\tau^2 h^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A} \right).$$

Dies ist die schon eingangs genannte Formel (7) aus Kap. 9, § 6, mit unwesentlicher Änderung in den Bezeichnungen und mit dem wesentlichen Ersatz von m^2 durch $m(m+1)$. Unser jetziges τ entspricht genau dem früheren m_0 und mißt wie m_0 den „Eigenimpuls“ des Kreisels (τ gehört ja zum Drehwinkel φ um die Figurenachse, d. h. zur „Eigendrehung“). Auch das früher (S. 745 unten) betonte Ausfallen von Bandenlinien beiderseits der Nulllinie steckt in unseren Formeln. Während nämlich μ als Grad unseres Polynoms (zugleich Anzahl der Knoten in der ϑ -Richtung) alle Werte $0, 1, 2, \dots$ annehmen kann, ist m nach (31) auf die Werte $m \geq \tau^*$ eingeschränkt. Schließlich ist auch das Auftreten eines Nullzweiges (Kap. 9, S. 746) wellenmechanisch zu begründen. Denn die Auswahlregeln für m werden bei Zugrundelegung unseres Ansatzes (18), der einer aus Präzession und Rotation zusammengesetzten Bewegung entspricht, verschieden von den Auswahlregeln, die wir im Falle der reinen Rotation erhalten haben: Der Übergang $m \rightarrow m$ ist nicht, wie bei der reinen Rotation [vgl. § 6, Gl. (33)], verboten.

Die Eigenfunktionen unseres Problems sind durch die Rekursionsformel (29) vollständig bestimmt (bis auf eine multiplikative Konstante, die aus der Normierungs-Bedingung folgt). Über ihren analytischen Charakter erwähnen wir nur, daß sie Sonderfälle der hypergeometrischen Reihe, nämlich sogenannte Jacobische Polynome sind. Es ist aber für unsere „Polynom-Methode“ charakteristisch, daß sie ohne besondere funktionentheoretische Vorkenntnisse zum Ziel gelangt und im vorliegenden Falle auf die ausgearbeitete Theorie der hypergeometrischen Reihen nicht zurückzugreifen braucht.

§ 12.

Über das Verhältnis der Quantenbedingungen in der Wellenmechanik und in der älteren Quantentheorie.

G. Wentzel¹⁾ und L. Brillouin²⁾ haben eine lehrreiche Methode ersonnen, um die wellenmechanischen Lösungen approximativ an das Verfahren der klassischen Mechanik anzuschließen. Aber es bestanden mathematische Einwände dagegen, weil die benutzten Reihen im allgemeinen nicht konvergieren. Wir werden hier eine Darstellung dieser Methode geben, welche von solchen Einwänden frei sein dürfte, dafür aber weniger weit reicht, als von den genannten Autoren ursprünglich beabsichtigt war. Wir werden nämlich die Existenz der Eigenfunktionen als wellenmechanisch bewiesen annehmen und nur das Verhältnis der Quantenbedingungen in der neuen und alten Theorie beleuchten.

Wir gehen auf den Anfang dieses Kapitels zurück und setzen ähnlich wie S. 5, Gl. (6a):

$$(1) \quad \psi = e^{\frac{2\pi i}{h} \int y dx}.$$

Hier steht $\int y dx$ an Stelle des früheren S ; der früher abgesonderte Amplitudenfaktor A ist in den Exponenten mit aufgenommen. Indem wir die Integrations-Variable x nennen, deuten wir an, daß wir uns zunächst auf ein-dimensionale Probleme beschränken wollen. Das Integral ist als unbestimmtes Integral zu denken, mit einer beliebigen, aber festen unteren Grenze x_0 und mit der variablen oberen Grenze x .

Die ein-dimensionale Wellengleichung für ψ lautet:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

oder, für das Folgende einfacher geschrieben:

$$(2) \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 p^2 \psi = 0.$$

Hier ist der „Impuls“ p , entsprechend der Energie-Gleichung

$$\frac{p^2}{2m} + V = E,$$

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. **38**, 518 (1926). Außer der Kepler-Bewegung behandelt Wentzel auch den Stark-Effekt zweiter Ordnung nach dieser Methode in besonders einfacher Weise. Wir werden sein Resultat im nächsten Kapitel, § 2, auf anderem Wege ableiten.

²⁾ C. R., Juli 1926.

in klassischer Weise definiert durch

$$(3) \quad p = \sqrt{2m(E - V)}.$$

Die Differentialgleichung für ψ ist von der zweiten Ordnung und vom ersten Grade. Wir zeigen, daß daraus eine Differentialgleichung für y folgt, welche, ebenso wie die Hamiltonsche Gleichung für S , von der ersten Ordnung und vom zweiten Grade ist. Wir bilden zu dem Ende aus (1)

$$(3a) \quad \psi' = \frac{2\pi i}{h} y \psi, \quad \psi'' = \left[\frac{2\pi i}{h} y' - \left(\frac{2\pi i}{h} \right)^2 y^2 \right] \psi$$

und erhalten aus (2) nach Division mit $\left(\frac{2\pi i}{h} \right)^2 \psi$:

$$(4) \quad \frac{h}{2\pi i} y' = p^2 - y^2.$$

Dies ist die der Gl. (2) zugeordnete „Riccatische Gleichung“.

Indem wir $\frac{h}{2\pi i}$ als Entwicklungs-Parameter benutzen, lösen wir Gl. (4) durch den Ansatz:

$$(5) \quad y = y_0 + \frac{h}{2\pi i} y_1 + \dots + \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^v y^v + Y.$$

Wir brechen also, um allen Konvergenzschwierigkeiten zu entgehen, die Entwicklung mit dem v -ten Gliede ab und nennen den Rest Y . Indem wir (5) in (4) eintragen und formal die ersten Potenzen von

$\frac{h}{2\pi i}$ vergleichen, finden wir

$$(6) \quad \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^0 \quad \left| \quad 0 = p^2 - y_0^2, \quad y_0 = p,$$

$$(7) \quad \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^1 \quad \left| \quad y_0' = -2 y_0 y_1, \quad y_1 = -\frac{y_0'}{2 y_0},$$

$$(8) \quad \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \quad \left| \quad y_1' = -y_1^2 - 2 y_0 y_2, \quad y_2 = -\frac{y_1' + y_1^2}{2 y_0}.$$

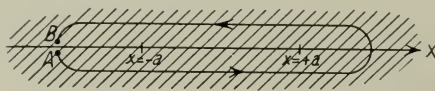
Es zeigt sich also, daß die aufeinanderfolgenden Näherungen y_0, y_1, y_2, \dots ohne Integration, durch bloße Differentiationen, aus der Näherung nullter Ordnung gewonnen werden. Diese Näherung y_0 selbst entspricht der klassischen Mechanik. Denn nach letzterer ist die Wirkungsfunktion S definiert durch

$$(9) \quad \frac{\partial S}{\partial q} = p;$$

macht man hier, entsprechend unseren jetzigen Bezeichnungen, $q = x$ und $S = \int y_0 dx$, so wird (9) mit (6) identisch. Unsere Reihen-Entwicklung (5) korrigiert also sukzessive die klassisch-mechanische Lösung in unsere wellenmechanische Lösung.

Wir beabsichtigen, die Stetigkeitsbedingungen der neuen Theorie mit den Quanten-Bedingungen der alten Theorie in Zusammenhang zu bringen. Der Anblick der Gl. (1) legt folgende Überlegung nahe: ψ soll eindeutig und stetig sein längs der reellen x -Achse (bzw. längs desjenigen Teiles derselben, der nach der Bedeutung von x physikalisch in Betracht kommt). Nehmen wir darüber hinaus an, daß ψ in analytischer Weise von x abhängt, so setzt

Fig. 13.



Geschlossener Integrationsweg für das Wentzel-Brillouinsche Verfahren. Die Punkte $x = \pm a$ beziehen sich auf das Beispiel des Oscillators und geben die Ausdehnung der klassischen Bahn an.

sich die Eindeutigkeit und Stetigkeit von ψ in die komplexe Ebene, d. h. in eine gewisse Nachbarschaft der reellen x -Achse fort. In der Tat wird der nächste singuläre Punkt (Verzweigungs- oder Unendlichkeitspunkt) einen endlichen Abstand von der x -Achse haben. Beschreiben wir nun in diesem Teile der x -Ebene, nämlich in dem schraffierten Gebiete der Fig. 13, einen geschlossenen Umlauf, ausgehend von einem Punkte A und endigend in dem mit ihm zusammenfallenden Punkte B , so muß ψ zu seinem Ausgangswerte zurückkehren. Das heißt aber, daß der Exponent der rechten Seite von (1), wenn überhaupt, sich nur um ein ganzzahliges Vielfaches n von $2\pi i$ ändern darf. Wir verlangen also

$$\frac{2\pi i}{h} \left(\int_{x_0}^B y dx - \int_{x_0}^A y dx \right) = 2\pi i n,$$

oder einfacher geschrieben

$$(10) \quad \oint y dx = n h,$$

indem wir die Integration von A nach B durch \oint andeuten. Einsetzen der Entwicklung (5) liefert:

$$(11) \quad \oint y_0 dx + \frac{h}{2\pi i} \oint y_1 dx + \dots + \oint Y dx = n h.$$

Brechen wir mit dem ersten Gliede ab, so haben wir mit $y_0 = p$ und $x = q$ die Quantenbedingung der älteren Theorie:

$$\oint p dq = nh.$$

Die folgenden Glieder der Entwicklung geben also diejenigen Korrekturen, welche nach der neuen Theorie nötig werden. Dabei setzen wir voraus, daß die Entwicklung so weit geführt wird, daß das Restglied Y keinen Beitrag liefern möge, also

$$(12) \quad \oint Y dx = 0.$$

Wie die Korrekturen zu berechnen sind, und ob die Bedingung (12) erfüllbar ist, werden wir nur in speziellen Fällen untersuchen.

Noch sei bemerkt, daß die Bedingung (10) wegen der Eindeutigkeit von ψ für jeden beliebigen Umgang gestellt werden kann, daß wir aber berechtigt sind, solche Umgänge auszuwählen, für welche sich die Integration bequem ausführen läßt und nicht trivial wird.

(Umgänge, für welche $\oint y dx$ verschwindet, weil sie keine Singularität umschließen, haben natürlich kein Interesse.) Für das Folgende wollen wir verabreden, den Umgang um den ganzen physikalisch in Betracht kommenden Bereich der unabhängigen Variablen zu erstrecken, aber mit Ausschluß der Endpunkte des Bereiches. Zunächst denken wir uns den Umgang die x -Achse beiderseits enge umschließend wie in Fig. 13; später werden wir ihn deformieren, soweit das nach der Regularität der zu integrierenden Funktionen möglich ist. Die einzigen von unserem Wege umschlossenen Singularitäten von y sind die Nullstellen von ψ , da ja ψ und ψ' keine Singularitäten im physikalischen Bereich haben dürfen. Die Anzahl der Nullstellen („Knotenzahl“ von ψ) bestimmt zugleich die Quantenzahl n in Gl. (10). Es ist leicht zu sehen, daß Nullstellen von ψ nur in demjenigen Teile der reellen x -Achse liegen können, wo $p^2 > 0$ ist. Denn nur hier ist nach Gl. (2) die Krümmung der ψ -Kurve gegen die x -Achse konkav, so daß nur hier ψ oszillierenden Charakter hat. Dieser Teil der x -Achse deckt sich mit der Ausdehnung der Bahn, die nach der früheren Theorie beschrieben wird. Wir können daraufhin unsere obige Verabredung über den Umgang auch so fassen: Der Umgang soll um den Bereich der klassischen Bahn herum erstreckt werden. Beide Verabredungen kommen infolge der möglichen Deformation des Integrationsweges auf dasselbe hinaus.

A. Der harmonische Oscillator.

Bedeutet m die Masse, ω_0 die klassisch gerechnete Kreisfrequenz der freien Schwingung des Oscillators und a die maximale Elongation x in der klassischen Bewegung, so können wir setzen [vgl. § 3, Gl. (1)]:

$$(13) \quad V = \frac{m}{2} \omega_0^2 x^2, \quad E = \frac{m}{2} \omega_0^2 a^2,$$

also

$$p = \sqrt{2m(E - V)} = m\omega_0 \sqrt{a^2 - x^2}.$$

Somit wird nach (6) und (7)

$$(13a) \quad \begin{cases} y_0 = m\omega_0 \sqrt{a^2 - x^2}, \\ y_1 = -\frac{1}{2} \frac{d \log y_0}{dx} = -\frac{1}{4} \left(\frac{1}{a+x} - \frac{1}{a-x} \right). \end{cases}$$

Nach (8) berechnet man leicht aus y_0 und y_1

$$y_2 = -\frac{1}{8m\omega_0} \frac{2a^2 + 3x^2}{(a^2 - x^2)^{5/2}}.$$

Hieraus erkennt man unmittelbar, daß

$$(14) \quad \oint y_2 dx = 0$$

ist, sofern der Integrationsweg die beiden Verzweigungspunkte $x = \pm a$ umschließt, was nach der vorstehenden Verabredung der Fall ist (vgl. Fig. 13). Alsdann läßt sich nämlich der Integrationsweg ins Unendliche erweitern, wobei y_2 proportional mit $1/x^3$ wird. In gleicher Weise behandelt, geht für $x \rightarrow \infty$

$$\oint y_1 dx \quad \text{über in} \quad -\frac{1}{2} \oint \frac{dx}{x},$$

wo das letzte Integral z. B. über einen Kreis von hinreichend großem Radius geführt werden kann. Es hat bekanntlich bei dem in der Figur angenommenen positiven Umlaufsinn den Wert $2\pi i$. Daher folgt

$$(15) \quad \frac{h}{2\pi i} \oint y_1 dx = -\frac{h}{2}.$$

Um auch $\oint y_0 dx$ zu berechnen, ziehen wir den Integrationsweg am bequemsten auf die doppelt durchlaufene reelle Achse von $-a$ bis $+a$ zusammen, setzen $x = a \sin \varphi$ und erhalten

$$\oint y_0 dx = m \omega_0 a^2 \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = m \omega_0 a^2 \pi.$$

Indem wir den Ausdruck von E aus (13) benutzen, können wir schreiben

$$(16) \quad \oint y_0 dx = \frac{2\pi}{\omega_0} E = \frac{E}{\nu_0},$$

was natürlich im Grunde identisch ist mit der früheren Auswertung des Phasen-Integrals für den Oscillator in Kap. 2, § 3, S. 98.

Ebenso wie das Integral über y_2 verschwindet, könnten wir zeigen, daß auch alle folgenden Integrale unserer Entwicklung (11) verschwinden. Wir ziehen es aber vor, die Entwicklung mit dem zweiten Gliede, d. h. mit y_1 abzurechnen und alle folgenden Glieder in dem Rest Y zu vereinigen. Vorbehaltlich des Nachweises, daß dann das Rest-Integral Null wird, liefert Gl. (11) mit Rücksicht auf (15) und (16)

$$(17) \quad \frac{E}{\nu_0} - \frac{h}{2} = n h, \quad \text{d. h.} \quad E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu_0.$$

Dies ist der uns wohlbekannte wellenmechanische Energiewert des Oscillators. Hätten wir das Korrektionsglied mit y_1 fortgelassen, so hätten wir den Wert der früheren Theorie $E = n h \nu_0$ erhalten.

Wir kommen nun zur Rest-Bestimmung. Wenn wir nachweisen können, daß Y (ähnlich wie vorher y_2) für große x eine Entwicklung nach negativen Potenzen von x besitzt, in der kein Glied mit $1/x$ vorkommt, so ist damit auch das Verschwinden des Rest-Integrals bewiesen, bei gleicher Wahl des Integrationsweges wie vorher. Das ist in der Tat der Fall, sofern wir y nach (1) durch ψ ausdrücken und für ψ die aus der Wellengleichung bestimmte singularitätenfreie Eigenfunktion einsetzen.

Nach § 3, Gl. (8), (5a) und (2a) haben wir

$$(18) \quad \psi = A e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \quad \xi = \sqrt{\alpha} x, \quad \alpha = \frac{2\pi m \omega_0}{h}.$$

$A =$ Normierungs-Faktor. Von $H_n(\xi)$ brauchen wir für das Folgende nur zu wissen, daß es ein Polynom n -ten Grades ist, also die Form hat: $H_n(\xi) = c\xi^n + \dots$. Daraus folgt für große ξ :

$$\frac{H'_n(\xi)}{H_n(\xi)} = \frac{n}{\xi} + \dots,$$

wo die nicht hingeschriebenen Glieder, hier und im folgenden, Potenzen mit $\frac{1}{\xi^2}, \frac{1}{\xi^3}, \dots$ bedeuten. Nun ist nach der Definitionsgleichung (1) und nach (18)

$$(19) \quad y = \frac{h}{2\pi i} \frac{d \log \psi}{dx} = \frac{h\sqrt{\alpha}}{2\pi i} \frac{d \log \psi}{d\xi} = \frac{h\sqrt{\alpha}}{2\pi i} \left(-\xi + \frac{n}{\xi} + \dots \right).$$

Zur Bestimmung von Y gehen wir von Gl. (5) aus, in der wir, wie verabredet, $\nu = 1$ machen. Nach Multiplikation mit $\frac{2\pi i}{h\sqrt{\alpha}}$ ergibt sich wegen (19)

$$(20) \quad \frac{2\pi i}{h\sqrt{\alpha}} Y = -\xi + \frac{n}{\xi} + \dots - \frac{2\pi i}{h\sqrt{\alpha}} y_0 - \frac{1}{\sqrt{\alpha}} y_1.$$

Wegen (13a) wird¹⁾ für große x

$$y_0 = im\omega_0 x \left(1 - \frac{1}{2} \frac{a^2}{x^2} + \dots \right), \quad y_1 = -\frac{1}{2x} + \dots$$

Daraus folgt mit Rücksicht auf die Definition von ξ und α in (18)

$$(21) \quad \begin{cases} -\frac{2\pi i}{h\sqrt{\alpha}} y_0 - \frac{1}{\sqrt{\alpha}} y_1 = \frac{2\pi m\omega_0}{h\sqrt{\alpha}} x \left(1 - \frac{1}{2} \frac{a^2}{x^2} + \dots \right) \\ + \frac{1}{2\sqrt{\alpha}x} + \dots = \xi - \frac{1}{2} \frac{\alpha a^2}{\xi} + \frac{1}{2\xi}. \end{cases}$$

Hier müssen wir noch die Größe a^2 durch den Energiewert E , Gl. (13) und (17), ausdrücken. Wegen

$$E = \frac{m}{2} \omega_0^2 a^2 = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \frac{\omega_0}{2\pi}$$

hat man

$$\frac{\pi m \omega_0}{h} a^2 = n + \frac{1}{2},$$

¹⁾ Das Vorzeichen von y_0 bestimmt sich daraus, daß wir auf dem Integrationswege der Fig. 13 bei reell wachsendem x die Quadratwurzel in y_0 positiv zu rechnen haben.

wofür wir auch schreiben können

$$\frac{\alpha a^2}{2} = n + \frac{1}{2}.$$

Die rechte Seite von (21) reduziert sich also auf

$$\xi - \frac{n + \frac{1}{2}}{\xi} + \frac{1}{2\xi} + \dots = \xi - \frac{n}{\xi} + \dots,$$

und dies hebt sich genau gegen die beiden ersten Glieder in der Entwicklung (20) auf. Unser Rest Y hat also in der Tat für große ξ die geforderte Eigenschaft, stärker als $1/\xi$ zu verschwinden, so daß Gl. (12) für unser Rest-Integral bewiesen ist. Durch diese zusätzliche Untersuchung des Restes dürfte die schöne Methode von Wentzel und Brillouin gegen alle mathematischen Einwände gesichert sein, zunächst für den Oscillator und unter den erforderlichen Ergänzungen und Einschränkungen auch für allgemeinere Probleme.

B. Das Kepler-Problem.

Wir interessieren uns hier nur für den radialen Teil R der Eigenfunktion, welche nach § 7, (3) und (3a) der Differentialgleichung genügt:

$$(22) \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left\{ \left(\frac{2\pi}{h} \right)^2 p^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R = 0.$$

$$(22a) \quad p^2 = 2m(E - V) = 2m \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right).$$

Wir führen die Abkürzungen ein

$$(23) \quad A = 2mE, \quad B = mZe^2, \quad C = -(l+1)^2 \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2,$$

welche von den in § 7, Gl. (3a) definierten etwas abweichen, aber genau übereinstimmen mit den Abkürzungen A, B, C der älteren Theorie in Zusatz 8, S. 806. Insbesondere beachte man, daß unsere jetzige Größe $l+1$ mit der dort benutzten Quantenzahl k identisch ist. Aus der Definition von C ergibt sich

$$-l(l+1) = -(l+1)^2 + (l+1) = \left(\frac{2\pi}{h} \right)^2 C + (l+1).$$

Setzt man alles in (22) ein, so folgt:

$$(24) \quad \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{l+1}{r^2} R + \left(\frac{2\pi}{h} \right)^2 \left(A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} \right) R = 0.$$

Wir führen jetzt wie in Gl. (1) y statt R ein durch den Ansatz

$$(24a) \quad R = e^{\frac{2\pi i}{h} \int y dr}$$

und erhalten aus (24) als Analogon zu der Riccatischen Gl. (4), vgl. auch (3a):

$$(25) \quad \frac{h}{2\pi i} \left(\frac{dy}{dr} + \frac{2y}{r} + \frac{\lambda}{r^2} \right) = P^2 - y^2$$

mit den Abkürzungen

$$P^2 = A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}, \quad \lambda = \frac{h}{2\pi i} (l + 1).$$

Darauf entwickeln wir y wie in (5) nach dem Parameter $h/2\pi i$. [Daß dabei auf der linken Seite von (25) die Größe λ selbst noch den Faktor $h/2\pi i$ enthält, braucht uns nicht zu stören, da unsere Entwicklung nur eine identische Umformung bedeutet, die wir nach Belieben gruppieren und abbrechen können). Wir schreiben also

$$(26) \quad y = y_0 + \frac{h}{2\pi i} y_1 + \dots + Y$$

und berechnen, ganz ähnlich wie in (6) und (7) durch Einsetzen in (25)

$$(27) \quad y_0 = \sqrt{A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}}, \quad y_1 = -\frac{1}{2y_0} \left(\frac{dy_0}{dr} + \frac{2y_0}{r} + \frac{\lambda}{r^2} \right).$$

Der Koordinatenbereich erstreckt sich beim Kepler-Problem ursprünglich von $r = 0$ bis $r = \infty$. Auf der reellen Achse liegen (vgl. Fig. 155, S. 774) die beiden Wurzeln von $P = 0$, die wir wie früher r_{\max} und r_{\min} nennen. Der Integrationsweg umläuft nach unseren Verabredungen von S. 161 diese beiden Punkte und wird später ins Unendliche der r -Ebene hinübergezogen werden. Dabei ist der Punkt $r = 0$ als eventuelle Singularität zu berücksichtigen.

Die Eindeutigkeit der Eigenfunktion verlangt, daß $\oint y dr$ gleich h mal einer ganzen Zahl sein muß, die wir jetzt n_r (radiale Quantenzahl) nennen werden. Aus Gl. (26) folgt daher, als Analogon zu (11):

$$(28) \quad \oint y_0 dr + \frac{h}{2\pi i} \oint y_1 dr + \dots + \oint Y dr = n_r h.$$

Wir zeigen, daß hier schon das erste Korrektionsglied verschwindet, woraus dann weiter die uns wohlbekanntete Tatsache folgt, daß die in der älteren Theorie gefundenen Energie-Niveaus

des Kepler-Problems in der Wellenmechanik ungeändert erhalten bleiben. Zu dem Ende betrachten wir die Potenzentwicklungen von y_0 und y_1 in der Nähe der Stellen $r = 0$ und $r = \infty$.

Wir haben für $r = 0$:

$$(29) \quad \begin{aligned} y_0 &= \frac{\sqrt{C}}{r} \left(1 + \frac{B}{C} r + \dots \right), & \frac{dy_0}{dr} &= -\frac{\sqrt{C}}{r^2} + \dots, \\ y_1 &= -\frac{r}{2\sqrt{C}} \left(-\frac{\sqrt{C}}{r^2} + \frac{2\sqrt{C}}{r^2} + \frac{\lambda}{r^2} + \dots \right). \end{aligned}$$

Nach (23) ist

$$(29a) \quad \sqrt{C} = \frac{h}{2\pi i} (l + 1),$$

d. h. gleich unserem Werte von λ ; daß auch das Vorzeichen beider Größen übereinstimmt, ergibt sich aus der Schlußbemerkung in Zusatz 6c, S. 775. Somit gilt in der Nähe von $r = 0$ nach (29) und (29a)

$$(29b) \quad y_1 = -\frac{1}{r} + \dots$$

Andererseits haben wir für $r = \infty$ (bis auf Glieder, die für $r = \infty$ in höherer Ordnung verschwinden):

$$(29c) \quad \begin{aligned} y_0 &= \sqrt{A} \left(1 + \frac{B}{A} \frac{1}{r} + \dots \right), & \frac{dy_0}{dr} &= -\frac{B}{\sqrt{A}} \frac{1}{r^2} + \dots, \\ y_1 &= -\frac{1}{2\sqrt{A}} \left(\dots + \frac{2\sqrt{A}}{r} + \dots \right) = -\frac{1}{r} + \dots \end{aligned}$$

Berechnet man nun $\oint y_1 dr$ nach Fig. 155, so geben die beiden Stellen $r = 0$ und $r = \infty$ entgegengesetzte Beiträge, nämlich bezüglich $+2\pi i$ und $-2\pi i$. Im ganzen hat man also, wie behauptet,

$$(30) \quad \oint y_1 dr = 0.$$

Das gleiche würde sich zeigen, wenn wir die folgenden Korrektionsglieder in der Entwicklung (28) berechnen würden. Vor-

behaltlich des Nachweises, daß auch das Rest-Integral verschwindet, liefert also Gl. (28) als Quantenbedingung

$$(31) \quad \oint y_0 dr = \oint \sqrt{A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}} dr = 2 \pi i \left(\frac{B}{\sqrt{A}} - \sqrt{C} \right) = n_r h,$$

genau so wie in der früheren Theorie, Zusatz 8, S. 806.

Was nun das Restglied Y betrifft, so wird es jetzt bequem sein, in dieses schon das Glied mit y_1 aufzunehmen, also statt (26) zu schreiben:

$$(32) \quad Y = y - y_0.$$

Nach (24a) und (27) ist

$$y = \frac{h}{2 \pi i} \frac{d \log R}{dr}, \quad y_0 = \sqrt{A + 2 \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}}.$$

Der Ausdruck von R lautet nach § 7, Gl. (13) bis auf einen hier belanglosen Normierungsfaktor:

$$(33) \quad R = e^{-\varrho/2} \varrho^l L(\varrho);$$

L ist ein mit dem Laguerreschen zusammenhängendes Polynom, von dem wir für das Folgende nur zu wissen brauchen, daß es vom Grade n_r ist; ϱ ist mit r proportional.

Aus (33) berechnet man, ähnlich wie bei Gl. (18):

$$\frac{d \log R}{d \varrho} = -\frac{1}{2} + \frac{l + n_r}{\varrho} + \dots$$

Die Beziehung zwischen ϱ und r ist nach § 7, Gl. (3a) und (4a), wenn wir sie durch unsere jetzige Größe A , Gl. (23), ausdrücken:

$$(33a) \quad \varrho = \frac{4 \pi i}{h} \sqrt{A} r.$$

Infolgedessen wird

$$(34) \quad \frac{h}{2 \pi i} \frac{d \log R}{dr} = 2 \sqrt{A} \left(-\frac{1}{2} + \frac{l + n_r}{\varrho} \right) + \dots$$

Für große Werte von r lautet die Entwicklung von y_0 (vgl. oben)

$$(35) \quad y_0 = \sqrt{A} \left(1 + \frac{B}{A} \frac{1}{r} + \dots \right) = \sqrt{A} \left(1 + \frac{B}{\sqrt{A}} \frac{4 \pi i}{h} \frac{1}{\varrho} + \dots \right).$$

Setzt man (34) und (35) in (32) ein, so erhält man als Darstellung von Y für große ϱ :

$$Y = 2 \sqrt{A} \left(-\frac{1}{2} + \frac{l + n_r}{\varrho} + \dots \right) - \sqrt{A} \left(1 + \frac{B}{\sqrt{A}} \frac{4 \pi i}{h} \frac{1}{\varrho} + \dots \right).$$

Daraus folgt, daß, um die Stelle $r = \infty$ erstreckt:

$$\int Y dr = \frac{h}{2\pi i} \frac{1}{2\sqrt{A}} \int Y d\varrho = h(l + n_r) - 2\pi i \frac{B}{\sqrt{A}}.$$

Andererseits bekommen wir bei $r = 0$ als Entwicklung von y und y_0 (man beachte, daß das Polynom L in (33) für $\varrho = 0$ nach Gl. (29) in § 7 gleich einer nicht verschwindenden Konstanten wird, ebenso seine erste Ableitung):

$$y = 2\sqrt{A} \left(\dots + \frac{l}{\varrho} + \dots \right), \quad y_0 = \frac{\sqrt{C} + \dots}{r} = \frac{4\pi i \sqrt{AC}}{h} \frac{1}{\varrho} + \dots$$

Diese Stelle liefert also als Beitrag zu unserem Integral

$$\int Y dr = \frac{h}{2\pi i} \frac{1}{2\sqrt{A}} \int Y d\varrho = -lh + 2\pi i \sqrt{C}.$$

Der ganze Integrationsweg gibt durch Zusammenfügen der Beiträge von $r = 0$ und $r = \infty$:

$$n_r h - 2\pi i \left(\frac{B}{\sqrt{A}} - \sqrt{C} \right),$$

d. h. unter Berücksichtigung der Quantenbedingung (31) das Resultat Null. $\oint Y dr$ verschwindet also, wie behauptet wurde.

Damit ist die erforderliche Ergänzung bezüglich des Rest-Integrales geliefert, und unsere Methode auch für das Kepler-Problem streng bewiesen.

Kapitel II.

Störungs- und Beugungsprobleme. Das Kreisel-Elektron.

§ 1.

Die Schrödingersche Störungstheorie.

Unter den vielen schönen Ergebnissen der Wellenmechanik nimmt die von Schrödinger entwickelte Störungstheorie¹⁾ eine bevorzugte Stelle ein. Sie ist viel durchsichtiger und einfacher als die astronomische Störungstheorie der klassischen Mechanik und braucht nicht einmal mehr vor dem Drei-Körper-Problem (He-Problem, § 8) zurückzuschrecken.

A. Das Störungs-Schema im nichtentarteten Falle.

In engem Anschluß an Schrödinger betrachten wir ein Problem, welches wir bei Fortlassung der Störungsglieder wellenmechanisch lösen können. Die Eigenfunktionen des ungestörten Problems seien ψ_k , die zugehörigen Eigenwerte E_k . Diese werden zunächst als einfach vorausgesetzt. Die Wellengleichung des ungestörten Problems schreiben wir:

$$(1) \quad L(\psi) + E p \psi = 0.$$

L bedeutet wie in Kap. I, § 9 C einen linearen partiellen Differentialausdruck zweiter Ordnung. Wir dürfen, vgl. Kap. I, § 11 A bei Gl. (10), voraussetzen, daß L „selbst adjungiert“ ist. Den Faktor p („Gewichtsfunktion“) nehmen wir hinzu, weil wir im allgemeinen krummlinige, jeweils dem Problem angepaßte Koordinaten q benutzen müssen, in denen die Funktional-Determinante D als Faktor zu E hinzutritt [vgl. ebenfalls Kap. I, § 11, Gl. (10)]. Wir wählen statt D die allgemeinere Bezeichnung p , weil wir gegebenenfalls (vgl. Stark-Effekt in § 2) noch andere Faktoren in p einschließen werden.

¹⁾ Vgl. zu diesem ganzen § die „dritte Mitteilung“, Ann. d. Phys. 80, 437 (1926).

Die Orthogonalitäts-Bedingung für zwei Eigenfunktionen ψ_i, ψ_k folgt aus dem allgemeinen Greenschen Satz [Gl. (20) in Kap. I, § 9]; die rechte Seite desselben verschwindet wegen der den Eigenfunktionen aufzuerlegenden Randbedingung; infolge der vorausgesetzten Selbstadjunktion ist $M = L$:

$$\int \{\psi_i L(\psi_k) - \psi_k L(\psi_i)\} dq = 0.$$

Hier bedeutet dq das Produkt der Differentiale der Koordinaten q ; wegen (1) folgt:

$$(E_i - E_k) \int \psi_i \psi_k p dq = 0.$$

Daher die Orthogonalitäts-Bedingung ($i \neq k$):

$$(2) \quad \int \psi_i \psi_k p dq = 0.$$

Die Normierungs-Bedingung lautet:

$$(3) \quad \int \psi_k^2 p dq = 1.$$

Beim Hinzutreten einer Störung wird der Ausdruck L um ein kleines Glied abgeändert, dessen Kleinheit durch einen Parameter λ gemessen werden möge. Tritt die Störung in der potentiellen Energie V ein, so ist das Störungsglied mit ψ multipliziert. Wir schreiben unter dieser Annahme

$$(4) \quad L(\psi) + E p \psi = \lambda s \psi$$

und verstehen unter s eine durch die Art der Störung gegebene Funktion der Koordinaten.

Ausgehend von dem k ten Eigenzustande setzen wir

$$(4a) \quad E = E_k + \lambda \varepsilon, \quad \psi = \psi_k + \lambda \varphi$$

und erhalten aus (4) bei Vernachlässigung von Gliedern mit λ^2 :

$$L(\psi_k) + \lambda L(\varphi) + E_k p \psi_k + \lambda E_k p \varphi + \lambda \varepsilon p \psi_k = \lambda s \psi_k.$$

Wegen (1) verschwindet die Summe des ersten und dritten Gliedes und es bleibt nach Streichung des gemeinsamen Faktors λ :

$$(5) \quad L(\varphi) + E_k p \varphi = (s - \varepsilon p) \psi_k.$$

Die linke Seite dieser inhomogenen Gleichung ist von derselben Form wie die der homogenen Gl. (1). Auf der rechten Seite ist die Größe ε zunächst unbekannt, kann aber vor der eigentlichen Störungs-Rechnung bestimmt werden durch den allgemeinen Satz: Soll eine inhomogene Gleichung der Form (5) überhaupt lösbar sein, d. h. eine stetige Lösung haben, so muß die rechte Seite „orthogonal“ sein zur Lösung der homogenen Gleichung, d. h. zur Eigenfunktion ψ_k .

Dieser Satz bildet einen Eckpfeiler in der Theorie der Integralgleichungen, ist aber schon früher in seiner allgemeinen Bedeutung von Lord Rayleigh erkannt (Theory of sound). Er wird evident, wenn wir ihn am Beispiel der schwingenden Membran erläutern. Die Differentialgleichung für ihre periodischen Eigenschwingungen ist:

$$(6) \quad \Delta u + k^2 u = 0, \quad k^2 = \frac{\rho \omega^2}{S},$$

wobei ρ die Dichte pro Flächeneinheit, ω die Kreisfrequenz der Eigenschwingung und S die in der Membran wirkende Spannung ist. Lassen wir nun einen äußeren transversalen Druck $P(x, y)$ wirken, der irgendwie über die Membran verteilt sein kann und dessen Periode ω mit einer Eigenschwingung der Membran übereinstimmt, so wird er die Membran zu immer wachsenden Schwingungen anregen; der periodische Endzustand wäre die „Resonanz-Katastrophe“. Soll diese nicht eintreten, so darf P im ganzen an der schwingenden Membran keine Arbeit leisten. Der Druck darf also z. B. nur in den Knotenlinien angreifen, oder in entgegengesetzt schwingenden Sektoren gleiche Größe haben usw. Die allgemeine Bedingung hierfür lautet, da $P d\sigma$ die Kraft und u der von der Ruhelage aus zurückgelegte Weg ist:

$$(7) \quad \int P u d\sigma = 0.$$

In der Übertragung auf unseren Fall wird $P = (s - \varepsilon p)\psi_k$, $u = \psi_k$ und $d\sigma = dq$. Gl. (7) verlangt also:

$$(7a) \quad \int (s - \varepsilon p) \psi_k^2 dq = 0.$$

Dies meinten wir, wenn wir oben forderten, daß die rechte Seite von (5) zu der Eigenfunktion ψ_k „orthogonal“ sein sollte.

Aus (7a) folgt nun sofort:

$$(8) \quad \varepsilon = \frac{\int s \psi_k^2 dq}{\int p \psi_k^2 dq}$$

oder, wenn ψ_k gemäß (3) normiert ist, noch einfacher:

$$(8a) \quad \varepsilon = \int s \psi_k^2 dq.$$

Den so bestimmten Wert von ε setzen wir auf der rechten Seite von (5) ein und entwickeln sie nach den Eigenfunktionen ψ_i des ungestörten Problems, nachdem wir vorher mit p dividiert haben. Es sei also:

$$(9) \quad \left(\frac{s}{p} - \varepsilon \right) \psi_k = \sum A_i \psi_i.$$

In gleicher Weise entwickeln wir die gesuchte Funktion φ :

$$(10) \quad \varphi = \sum_i B_i \psi_i.$$

Da nach (1)

$$L(\psi_i) = -E_i p \psi_i$$

und daher auch

$$L\varphi = -\sum_i B_i E_i p \psi_i,$$

lautet Gl. (5) nunmehr

$$\sum_i B_i (E_k - E_i) p \psi_i = p \sum_i A_i \psi_i.$$

Durch Koeffizienten-Vergleichung folgt:

$$(10a) \quad B_i = \frac{A_i}{E_k - E_i},$$

also wegen (10):

$$(11) \quad \varphi = \sum^{(i)} \frac{A_i \psi_i}{E_k - E_i}.$$

A_i läßt sich in Fourierscher Weise aus der Definitionsgleichung (9) berechnen; mit Rücksicht auf (2) und (3) wird

$$(12) \quad A_i = \int (s - \varepsilon p) \psi_k \psi_i dq = \int s \psi_k \psi_i dq$$

und im besonderen mit Rücksicht auf (7a) $A_k = 0$; das Ausfallen des Gliedes mit k in der Summe (11) möge weiterhin wie üblich durch Σ' angedeutet werden.

Hiermit ist unser Störungsproblem in äußerst übersichtlicher und allgemeiner Weise gelöst: Einsetzen von (8a), (11) und (12) in (4a) liefert für den gestörten Eigenwert und die gestörte Eigenfunktion

$$(13) \quad E = E_k + \lambda \int s \psi_k^2 dq, \quad \psi = \psi_k + \lambda \sum_i' \frac{\psi_i \int s \psi_k \psi_i dq}{E_k - E_i}.$$

Es bleibt nur noch ein Wort zu sagen über die Möglichkeit der Entwicklungen (9) und (10). Diese ist von speziellen Fällen her (trigonometrische und Kugelfunktionen) wohlbekannt und wird in der mathematischen Literatur, am schärfsten in der Theorie der Integralgleichungen, für beliebige Eigenfunktionen bewiesen, bei eventuell etwas einzuschränkender Willkür der zu entwickelnden Funktion. Hier wollen wir nur betonen, daß die Folge der Eigenfunktionen natürlich vollständig sein muß; man darf ja z. B. in einer Fourier-Reihe kein Kosinusglied fortlassen, wenn sie imstande sein soll, eine allgemeine Funktion darzustellen. Auf die zur Prüfung dieser Bedingung aufgestellte¹⁾ „Vollständigkeits-Relation“, die im Einzelfalle schwer zu handhaben ist, wollen wir hier indessen nicht eingehen, sondern wollen uns auf einen für das

¹⁾ Courant-Hilbert, Kap. 2, § 1, Gl. (9) und (9'). Wir werden diese Relation in § 7B ableiten.

Folgende wesentlichen Hinweis beschränken: In vielen Problemen der Wellenmechanik (Kepler-Problem, oscillierender Rotator) gibt es, wie wir wissen, nicht nur ein diskretes, sondern auch ein kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten. Es wäre unzulässig, die diesem kontinuierlichen Spektrum entsprechenden Eigenfunktionen bei der Entwicklung fortzulassen. Wir haben also die Summation in (13) so aufzufassen, daß sie in solchen Fällen auch ein Integral über die kontinuierlichen Eigenwerte einschließt. Zum späteren Gebrauch deuten wir dies in (13a) an, indem wir den kontinuierlichen Energie-Parameter mit E' und die zugehörige Eigenfunktion mit $\psi(E')dE'$ bezeichnen:

$$(13a) \quad \psi = \psi_k + \lambda \sum_i \frac{\psi_i \int s \psi_k \psi_i dq}{E_k - E_i} + \lambda \int \frac{\psi(E') \int s \psi_k \psi(E') dq}{E_k - E'} dE'.$$

B. Störung bei mehrfachen Eigenwerten.

Die bisher dargestellte Methode genügt bereits, um einige der wichtigsten Störungsprobleme zu behandeln: den Stark-Effekt, § 2, die Dispersionstheorie, § 3, den Photoeffekt, § 4. Die ganze Schönheit der Schrödingerschen Störungstheorie tritt aber erst unter etwas komplizierteren Umständen in die Erscheinung, wenn nämlich das Problem entartet, d. h. der Eigenwert im ungestörten Problem mehrfach ist. Das hervorstechende Beispiel für die dann einsetzende verfeinerte Störungsrechnung ist das Helium-Problem, § 8.

Ausgehend von Gl. (1) nehmen wir an, daß zu dem Eigenwert E_k mehrere linear unabhängige¹⁾ Eigenfunktionen gehören:

$$\psi_{k1}, \psi_{k2}, \dots, \psi_{ki}, \dots, \psi_{ka}.$$

Wir sprechen dann, wie in Kap. I, § 3 C, von einer $(a - 1)$ -fachen Entartung. Wir wollen annehmen, daß diese ψ_{ki} auf 1 normiert und nicht nur gegen die anderen Eigenfunktionen ψ , sondern auch unter sich orthogonalisiert sind. Dadurch sind sie aber noch nicht eindeutig bestimmt. Wir können sie vielmehr einer beliebigen orthogonalen Transformation unterwerfen, ohne ihren Orthogonalitäts- und Normierungs-Charakter zu zerstören. Setzen wir nämlich,

¹⁾ „Linear unabhängig“ bedeutet in unserem Falle ersichtlich, daß zwischen den ψ_{ki} keine Beziehung der Form

$$\sum c_i \psi_{ki} = 0$$

bestehen soll, wo die c_i Konstante sind und der Index i irgendwelche Zahlen aus der Reihe $1 \dots a$ durchläuft.

unter den β die Koeffizienten einer beliebigen orthogonalen Substitution im Raume von a Dimensionen verstanden:

$$(14) \quad \psi_{kh} = \sum_1^{\alpha} \beta_{hi} \psi_{ki},$$

und ebenso

$$(14a) \quad \psi_{kh'} = \sum_1^{\alpha} \beta_{h'j} \psi_{kj},$$

und berechnen wir die charakteristischen Integrale der Gln. (2) und (3) mit diesen ψ_{kh} , $\psi_{kh'}$, so finden wir wegen der Orthogonalität der ψ_{ki} einerseits und der β andererseits:

$$\begin{aligned} \int \psi_{kh} \psi_{kh'} p dq &= \sum_i \sum_j \beta_{hi} \beta_{h'j} \int \psi_{ki} \psi_{kj} p dq \\ &= \sum_i \beta_{hi} \beta_{h'i} = \delta_{hh'} = \begin{cases} 0 \dots h \neq h', \\ 1 \dots h = h'. \end{cases} \end{aligned}$$

D. h.: Die Gln. (2) und (3) sind auch für die ψ_{kh} erfüllt, wenn sie es für die ψ_{ki} waren. Diese Willkür in der Wahl der Eigenfunktionen macht sich die Schrödingersche Störungstheorie, wie wir sehen werden, in äußerst eleganter Weise zunutze.

Die Existenz mehrfacher Eigenwerte ist aus der klassischen Mechanik, insbesondere aus der Theorie der schwingenden Membranen wohlbekannt. Wir sprechen im folgenden von der schwingenden Membran, nicht von der experimentell bekannteren schwingenden Platte (Chladnische Klangfiguren), weil die Membran mathematisch einfacher ist und den wellenmechanischen Problemen näher steht als die Platte. Betrachten wir als einfachsten Fall eine rechteckige Membran mit festen Rändern $x = 0$ und a , $y = 0$ und b . Die Lösung der Gl. (6) ist dann (bis auf einen willkürlichen Amplituden-Faktor):

$$u = \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b}.$$

Der zugehörige Eigenwert wird nach (6):

$$k_{m,n}^2 = \pi^2 \left(\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right).$$

Er ist einfach, wenn a und b inkommensurabel sind. Denn dann gibt es keine zwei Zahlen m und n , die zum gleichen Werte von k führen.

Anders bei der quadratischen Membran $b = a$ (oder allgemeiner bei einer rechteckigen Membran mit kommensurablen Seiten). Dann wird

$$(15) \quad k_{m,n}^2 = \frac{\pi^2}{a^2} (m^2 + n^2).$$

Vertauschung von m und n läßt den Eigenwert ungeändert, ändert aber den geometrischen Charakter der Eigenfunktionen. In der Tat sind die beiden Schwingungszustände

$$(16) \quad \begin{cases} u_1 = \sin \frac{m \pi x}{a} \sin \frac{n \pi y}{a}, \\ u_2 = \sin \frac{n \pi x}{a} \sin \frac{m \pi y}{a} \end{cases}$$

im allgemeinen voneinander verschieden. u_1 hat z. B. $m + 1$ Knotenlinien in der x -Richtung, u_2 deren $n + 1$ usw. Nur im Falle $m = n$ werden u_1 und u_2 einander gleich.

Mit Ausnahme der Grundschwingung $m = n = 1$ und der zu ihr harmonischen¹⁾ Oberschwingungen $m = n$ sind die Eigenwerte der quadratischen Membran mindestens zweifach. Höhere Entartung tritt unter gewissen zahlentheoretischen Bedingungen ein²⁾.

Bei zweifachen Eigenwerten sind nun zugleich mit (16) alle Funktionen der Schar

$$(17) \quad v = \lambda_1 u_1 + \lambda_2 u_2$$

(λ_1 und λ_2 willkürlich) Eigenfunktionen. Will man dafür sorgen, daß die v ebenso wie die u normiert sind, so wird man stattdessen setzen (γ willkürlich):

$$(17a) \quad \begin{cases} v_1 = \cos \gamma u_1 + \sin \gamma u_2, \\ v_2 = -\sin \gamma u_1 + \cos \gamma u_2, \end{cases}$$

in voller Analogie zu (14). Wie stark der geometrische Charakter der Eigenschwingung mit λ_1 , λ_2 (bzw. γ) variiert, zeigt Fig. 14; sie ist für den Fall $m = 1$, $n = 2$ gezeichnet. Noch mannigfachere Gestalten³⁾ der Knotenlinien treten für $n > 2$ auf. Alle Schwingungstypen der Figur sind unter sich gleichberechtigt. Die Fälle $\lambda_2 = 0$, $v = u_1$ und $\lambda_1 = 0$, $v = u_2$, in denen die Knotenlinien gerade und zu den Quadratseiten parallel werden, sind vor den übrigen Schwingungstypen durch nichts bevorzugt.

Wenn man nun den Schwingungszustand ein wenig stört, so liegt durchaus kein Grund vor, weshalb sich der gestörte Zustand gerade an die Funktionen u_1 oder u_2 stetig anschließen sollte. Vielmehr wird er sich, je nach der Art der Störung, aus

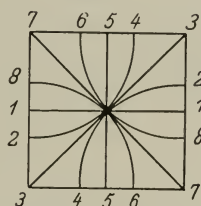
¹⁾ Wenn $m = n$, folgt aus (6) und (15) $\omega_{n,n} = n \omega_{1,1}$, d. h. $\omega_{n,n}$ ist ein harmonischer Oberton des Grundtons $\omega_{1,1}$; dagegen ist $\omega_{n,m}$ im allgemeinen unharmonisch.

²⁾ Vgl. das lehrreiche Buch von F. Pockels (nach Vorlesungen von Felix Klein): Über die partielle Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$, Teubner 1891, insbesondere S. 79 u. ff. Die Entscheidung über den Grad der Entartung hängt von der Primzahl-Zerlegung der Zahl $m^2 + n^2$ ab.

³⁾ Vgl. Pockels, S. 80.

demjenigen Schwingungszustand der Schar entwickeln, der der wirkenden Störung am besten angepaßt ist. Man wirke z. B. durch leisen Druck des Fingers auf die schwingende Membran ein [Sonderfall des Druckes P in Gl. (7)]. Dann wird diejenige Eigenschwingung der Schar bevorzugt sein, deren Knotenlinie durch die Druckstelle geht.

Fig. 14.



Knotenlinien der quadratischen Membran: $v = \lambda_1 u_1 + \lambda_2 u_2$,

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{a} \\ u_2 &= \sin \frac{n\pi x}{a} \sin \frac{m\pi y}{a} \end{aligned} \right\} m = 1, \quad n = 2.$$

Die Kurven-Nummern bedeuten folgendes:

Kurve	1	2	3	4	5	6	7	8
λ_1	1	1	1	$1/2$	0	$1/2$	1	1
λ_2	0	$-1/2$	-1	1	1	1	1	$1/2$

Ebenso liegen die Dinge bei der kreisförmigen Membran, Fig. 15. Ihre Eigenschwingungen sind dargestellt durch

$$(18) \quad u = J_m(k_{m,n} r) \frac{\cos}{\sin} m \varphi.$$

Der Beweis folgt aus den Rechnungen in Kap. I, § 2 B, wenn man sie von drei auf zwei Dimensionen, also von Kugelfunktionen auf trigonometrische Funktionen überträgt. J_m ist die Besselsche Funktion vom ganzzahligen Index m , $k_{m,n}$ die n te Wurzel der Gleichung $J_m(ka) = 0$, a der Radius der Membran, deren Umfang als festgehalten vorausgesetzt ist. $k_{m,n}$ ist zugleich der allgemeine Eigenwert der Membran. Er ist nach Ausweis von (18) zweifach. Einfach sind nur die Zustände ($m = 0$) mit lediglich kreisförmigen Knotenlinien

$$(18a) \quad u = J_0(k_{0,n} r),$$

zu denen auch der Grundzustand ($m = n = 0$) gehört:

$$(18b) \quad u = J_0(k_{0,0} r).$$

Höhere als zweifache Eigenwerte treten bei der kreisförmigen Membran nicht auf. Ganz ähnliches werden wir beim Helium-Problem wiederfinden: Einfacher Grundzustand (*S*-Zustand), zweifache angeregte Zustände.

Die lineare Schar von Eigenfunktionen, die, zum gleichen $k_{m,n}$ mit $m > 0$ gehörig, sich zwischen die beiden in (18) zusammengefaßten Eigenfunktionen u_1 und u_2 interpoliert, wird dargestellt durch

$$v = \cos \gamma u_1 + \sin \gamma u_2 = J_m(k_{m,n} r) \cos m(\varphi - \gamma).$$

Während die kreisförmigen Knotenlinien innerhalb der Schar festliegen, sind die radial verlaufenden geradlinigen Knotenlinien mit γ variabel. Eine hinzugefügte Störung sucht unter ihnen diejenige Lage γ aus, welche der Natur der Störung angepaßt ist.

Fig. 15 stellt den Fall $m = 1, n = 2$ dar: ein Durchmesser von unbestimmter Lage ist Knotenlinie; die kreisförmigen Knotenlinien reduzieren sich auf den Rand der Membran und einen Kreis, dessen Radius der ersten Wurzel von $J_1(ka) = 0$ entspricht.

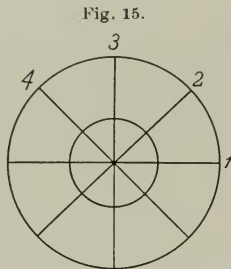


Fig. 15.
Knotenlinie der kreisförmigen Membran:

$$v = J_m(k_{m,n} r) \cos m(\varphi - \gamma),$$

$$m = 1, n = 2.$$

Es entspricht:

Kurve	1	2	3	4
γ	$-\pi/2$	$-\pi/4$	0	$+\pi/4$

Wir kehren nun zur Wellenmechanik zurück, betrachten Gl. (4) mit der Störungsfunktion s und setzen E_k als α -fachen Eigenwert voraus. Der Ansatz (4a) liefert auch jetzt Gl. (5), aber mit dem

Unterschied gegen früher, daß für ψ_k irgend eine der α Eigenfunktionen ψ_{ki} gesetzt werden könnte. Indessen wissen wir von dem Beispiel der Membran her, daß diese ψ_{ki} keine bevorzugte Rolle spielen, daß vielmehr die Störung aus der α -fachen Schar (14) diejenige auswählen wird, an die sie sich stetig anschließen kann. Wir setzen also auf der rechten Seite von (5) statt eines besonderen ψ_{ki} das allgemeine ψ_{kh} und halten uns die Wahl der darin enthaltenen Substitutions-Koeffizienten β_{hi} frei. Wie sind diese Koeffizienten zu wählen? Darauf antwortet der unter A erläuterte Satz, der für den gegenwärtigen Fall folgendermaßen zu präzisieren ist: Die rechte Seite der inhomogenen Gleichung muß orthogonal sein zu sämtlichen Lösungen der homogenen Gleichung. Dies ergibt an Stelle der einen Bedingung (7a) die α Bedingungen:

$$\int (s - \varepsilon p) \psi_{kh} \psi_{kj} dq = 0, \quad j = 1, 2, \dots, \alpha.$$

Indem wir die Darstellung (14) für ψ_{k_h} einsetzen, erhalten wir (der Index h kann bei β zunächst fortbleiben):

$$(19) \quad \sum_i \beta_i \int (s - \varepsilon p) \psi_{k_i} \psi_{k_j} dq = 0.$$

Wir führen mit Schrödinger die Abkürzungen¹⁾ ein:

$$(20) \quad \varepsilon_{ij} = \int s \psi_{k_i} \psi_{k_j} dq$$

und berücksichtigen, daß die ψ_{k_i} unter sich normiert sein sollten, daß also gilt:

$$\int \psi_{k_i} \psi_{k_j} p dq = \delta_{ij} = \begin{cases} 0, \\ 1. \end{cases}$$

Dann lautet das Gleichungs-System (19) in ausgeschriebener Form:

$$(21) \quad \begin{cases} \beta_1 (\varepsilon_{11} - \varepsilon) + \beta_2 \varepsilon_{12} + \dots & \beta_\alpha \varepsilon_{1\alpha} = 0, \\ \beta_1 \varepsilon_{21} + \beta_2 (\varepsilon_{22} - \varepsilon) + \dots & \beta_\alpha \varepsilon_{2\alpha} = 0, \\ \dots & \dots \\ \beta_1 \varepsilon_{\alpha 1} + \beta_2 \varepsilon_{\alpha 2} + \dots & \beta_\alpha (\varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon) = 0. \end{cases}$$

Wir haben also, wie so oft in der mathematischen Physik, ein „Hauptachsen-Problem“ vor uns. Die hiernach möglichen Werte von ε geben die Größe, diejenigen der β die Richtung der Hauptachsen. Durch Elimination der β folgt für ε eine Gleichung α ten Grades

$$(22) \quad \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon, \varepsilon_{12} \dots \varepsilon_{1\alpha} \\ \varepsilon_{21}, \varepsilon_{22} - \varepsilon \dots \varepsilon_{2\alpha} \\ \dots \dots \dots \varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0,$$

welche wegen $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ genau α reelle Wurzeln hat. Zu jeder dieser Wurzeln gehört nach (21) ein besonderes Wertsystem der β und daher nach (14) eine nunmehr bestimmte Eigenfunktion ψ_{k_h} aus unserer Schar. Nur wenn Gl. (22) mehrfache Wurzeln hat, bleibt ψ_{k_h} zum Teil unbestimmt, so daß die Entartung nur teilweise aufgehoben wird.

An diese α Eigenfunktionen ψ_{k_h} schließen sich bei von Null an wachsendem λ die gestörten Eigenfunktionen stetig an. Letztere können auf Grund der Gl. (5) ähnlich wie in (10) und (11) folgendermaßen berechnet werden: Man setzt auf der rechten Seite von (5) für ε und ψ_k ein zusammengehöriges Paar der soeben berechneten Werte ε_h und ψ_{k_h} ein und entwickelt diese rechte Seite nach Division

¹⁾ Die ε_{ij} sind direkt die „Matrix-Elemente“ der Störungsfunktion s , könnten also mit s_{ij} bezeichnet werden, analog zu den Matrix-Elementen q_{ij} der Koordinate q .

mit p ebenso wie die gesuchte Funktion φ (deutlicher geschrieben φ_h) nach den Eigenfunktionen ψ_{li} , wobei l von 1 bis ∞ , i von 1 bis α variiert:

$$(23) \quad \left(\frac{s}{p} - \varepsilon_h\right) \psi_{kh} = \sum_l \sum_i A_{li} \psi_{li},$$

$$(24) \quad \varphi_h = \sum_l \sum_i B_{li} \psi_{li}.$$

Aus der Differentialgleichung (5) folgt dann ganz ähnlich wie in (10a)

$$(25) \quad B_{li} = \frac{A_{li}}{E_k - E_l},$$

wobei nach (23) für $l \neq k$ wird

$$A_{li} = \int s \psi_{kh} \psi_{li} dq.$$

Das Schlußresultat lautet, in Analogie zu Gl. (13):

$$(26) \quad \begin{cases} E = E_k + \lambda \varepsilon_h, \\ \psi = \psi_{kh} + \lambda \varphi_h = \psi_{kh} + \lambda \sum_l' \sum_i \frac{A_{li} \psi_{li}}{E_k - E_l}. \end{cases}$$

Das Komma bei \sum_l bedeutet wie in (13), daß der Wert $l = k$ bei der Summation fortzulassen ist. Der Index h numeriert die α Verzweigungen, in die das entartete Problem bei der Störung aufspaltet, und entspricht den α Lösungen unserer algebraischen Gl. (22).

Strenggenommen ist das alles nur ein erster Schritt zur vollständigen Lösung des Störungsproblems, der durch die Näherungen zweiter, dritter . . . Ordnung, d. h. durch Glieder mit λ^2 , λ^3 . . . zu ergänzen wäre. Diese höheren Näherungen werden, wie bei allen Störungs-Rechnungen, im allgemeinen sehr unübersichtlich, im Gegensatz zur ersten Näherung, die, wie wir gesehen haben, für den entarteten ebenso wie für den nichtentarteten Fall, von Schrödinger in ein äußerst elegantes Schema gebracht worden ist. Beim Stark-Effekt werden wir auch die zweite Näherung ohne zu große Mühe berechnen.

§ 2.

Der Stark-Effekt.

In der Gleichung des Kepler-Problems, Kap. I, § 7, Gl. (1), fügen wir zur potentiellen Energie $V = -Ze^2/r$ das Glied eFx hinzu, indem wir ein homogenes, relativ kleines äußeres Feld F in der x -Richtung annehmen. Wir setzen

$$\frac{8\pi^2\mu e}{h^2} F = \lambda$$

(die Elektronenmasse haben wir μ genannt) und erhalten statt der genannten Gl. (1):

$$(1) \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = \lambda x \psi.$$

Die wörtliche Anwendung des in § 1 beschriebenen Verfahrens würde darin bestehen, die rechte Seite von (1) nach den Eigenfunktionen des Kepler-Problems

$$\psi = R(r) P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$$

zu entwickeln. Dieses Verfahren würde genau der Bohrschen Behandlung des Stark-Effekts in Kap. 5, § 6 entsprechen und ist von Schrödinger in § 5 seiner „dritten Mitteilung“ durchgeführt worden. Aufschlußreicher und mathematisch befriedigender ist es aber, das Analogon zur Methode von Schwarzschild und Epstein zu suchen, die Störungsrechnung hinauszuschieben und das Problem zunächst in parabolischen Koordinaten streng zu separieren. Vgl. hierzu § 3 und 4 der Schrödingerschen „dritten Mitteilung“.

A. Die Wellengleichung in parabolischen Koordinaten.

Die parabolischen Koordinaten¹⁾ ξ , η , φ sind genau so zu definieren wie in Zusatz 10, Gl. (1) bis (8):

$$(2) \quad x = \frac{1}{2}(\xi^2 - \eta^2), \quad y = \xi\eta \cos \varphi, \quad z = \xi\eta \sin \varphi.$$

In ihnen schreibt sich die kinetische Energie, als Funktion der Koordinaten und Impulse dargestellt, nach Gl. (12) im gleichen Zusatz:

$$T(q, p) = \frac{1}{2\mu(\xi^2 + \eta^2)} \left\{ p_\xi^2 + p_\eta^2 + \left(\frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\eta^2} \right) p_\varphi^2 \right\}.$$

Übertragen wir die Bezeichnungen aus Kap. I, § 11, Gl. (1) auf unsere gegenwärtigen Koordinaten, so haben wir hiernach

$$\begin{aligned} [\xi \xi] &= [\eta \eta] = \frac{1}{2\mu(\xi^2 + \eta^2)}, & [\varphi \varphi] &= \frac{1}{2\mu\xi^2\eta^2}, \\ [\xi \eta] &= [\eta \varphi] = [\varphi \xi] = 0 \end{aligned}$$

und nach (14) und (15) im gleichen §:

$$(2\mu)^{3/2} D = (\xi^2 + \eta^2) \xi \eta.$$

1) Schrödinger benutzt die Koordinaten:

$$\lambda_1 = \xi^2, \quad \lambda_2 = \eta^2, \quad \varphi = \varphi.$$

Aus der dortigen Gl. (10) folgt daher als Wellengleichung des Stark-Effekts:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \eta \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\xi \eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{\xi^2 + \eta^2}{\xi \eta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \\ & + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} \xi \eta (\xi^2 + \eta^2) \left\{ E + \frac{2 Z e^2}{\xi^2 + \eta^2} - \frac{e F}{2} (\xi^2 - \eta^2) \right\} \psi = 0. \end{aligned} \right.$$

Dabei haben wir, vgl. (2), gesetzt:

$$V = -\frac{Z e^2}{r} + e F x = -\frac{2 Z e^2}{\xi^2 + \eta^2} + e F \cdot \frac{\xi^2 - \eta^2}{2}.$$

φ kommt in (3) „zyklisch“ vor. Dies legt den Ansatz nahe:

$$\psi = \Phi(\xi, \eta) e^{\pm i m \varphi}, \quad m \geq 0.$$

Aus (3) wird dann nach Division mit $\xi \eta$

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \right) - \frac{m^2}{\xi^2} \Phi + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} \left\{ E \xi^2 + Z e^2 - \frac{e F}{2} \xi^4 \right\} \Phi \\ & + \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right) - \frac{m^2}{\eta^2} \Phi + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} \left\{ E \eta^2 + Z e^2 + \frac{e F}{2} \eta^4 \right\} \Phi = 0. \end{aligned} \right.$$

Diese Schreibweise läßt die Möglichkeit weiterer Separation erkennen:

$$\Phi = f_1(\xi) f_2(\eta).$$

Ist β eine Separationskonstante, so zerlegt sich (4) in:

$$(5a) \quad \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{df_1}{d\xi} \right) + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} \left\{ E \xi^2 + Z e^2 - \beta - \frac{m^2 h^2}{8 \pi^2 \mu \xi^2} - \frac{e F}{2} \xi^4 \right\} f_1 = 0$$

und

$$(5b) \quad \frac{1}{\eta} \frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{df_2}{d\eta} \right) + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} \left\{ E \eta^2 + Z e^2 + \beta - \frac{m^2 h^2}{8 \pi^2 \mu \eta^2} + \frac{e F}{2} \eta^4 \right\} f_2 = 0.$$

Beide Gln. (5) lassen sich weiterhin gemeinsam behandeln. Wir führen im Anschluß an Zusatz 10, Gl. (19) und (20 a, b) die Abkürzungen ein:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} r &= \begin{cases} \xi^2 \\ \eta^2 \end{cases}, & f &= \begin{cases} f_1 \\ f_2 \end{cases}, & A &= \frac{2 \pi^2 \mu}{h^2} E, \\ B &= \frac{\pi^2 \mu}{h^2} (Z e^2 \mp \beta), & C &= -\frac{m^2}{4}, & \lambda &= \pm \frac{\pi^2 \mu}{h^2} e F \end{aligned} \right.$$

und fassen (5a, b) zusammen in:

$$(7) \quad \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{df}{dr} + \left(A + \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2} \right) f = \lambda r f.$$

Die ungestörte Gleichung ($\lambda = 0$, Kepler-Problem in parabolischen Koordinaten) ist Gl. (3) in Kap. 10, § 7 analog. Ihre Integration braucht daher nur angedeutet zu werden, wobei wir uns auf den Unterfall $E < 0$, $A < 0$, diskretes Spektrum, beschränken werden:

Asymptotische Lösung: $f = e^{-\sqrt{-A}r}$.

Unbenannte Variable: $\varrho = 2\sqrt{-A}r$.

Ansatz für f : $f = e^{-\frac{\varrho}{2}}v$.

Differentialgleichung für v :

$$(8) \quad v'' + \left(\frac{1}{\varrho} - 1\right)v' + \left\{\left(-\frac{1}{2} + \frac{B}{\sqrt{-A}}\right)\frac{1}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right\}v = 0.$$

Entwicklung für die Umgebung von $\varrho = 0$: $v = \varrho^\gamma \sum a_\nu \varrho^\nu$.
Charakteristische Gleichung für γ : $\gamma^2 = -C$, also nach (6):

$$\gamma = +\frac{m}{2}.$$

Rekursionsformel für die a :

$$a_{\nu+1} \{ \quad \} + a_\nu \left\{ -\left(\frac{m}{2} + \nu\right) - \frac{1}{2} + \frac{B}{\sqrt{-A}} \right\} = 0.$$

Polynom-Bedingung, Abbrechen der Rekursion für $\nu = n_i$:

$$(9) \quad \frac{B}{\sqrt{-A}} = \frac{1}{2} + \frac{m}{2} + n_i.$$

n_i vertritt die beiden Werte n_1 und n_2 , die bezüglich zu f_1 und f_2 gehören, ebenso wie B zwei Werte vertritt. Durch Addition der beiden Gln. (9) für $i = 1, 2$ entsteht [A ist nach (6) einwertig]:

$$(10) \quad \frac{2\pi^2\mu}{h^2} \frac{Zc^2}{\sqrt{-A}} = 1 + m + n_1 + n_2 = n.$$

Die rechte Seite nennen wir „Hauptquantenzahl n “. Durch Quadrieren und Einsetzen von A entsteht die Balmerische Formel

$$(11) \quad E = -\frac{2\pi^2\mu e^4 Z^2}{h^2 n^2} = -\frac{R h Z^2}{n^2}.$$

Insoweit haben wir nur gezeigt, daß sich das ungestörte Kepler-Problem ebensogut in parabolischen Koordinaten integrieren läßt wie in Polarkoordinaten und in jenen zu dem gleichen Ergebnis, der Balmerischen Formel, führt, wie in diesen — alles in Über-

einstimmung mit dem früheren Verfahren in Kap. 5, § 5, S. 368 unten. Dabei sind nach den vorstehenden Formeln die Bestandteile f_1, f_2 der ungestörten Eigenfunktionen gegeben durch

$$(12) \quad f = e^{-\frac{\varrho}{2}} \varrho^{\frac{m}{2}} w, \quad w = \sum_0^{n_i} a_v \varrho^v.$$

Die Differentialgleichung für w folgt aus derjenigen für v , Gl. (8), wenn man die Werte von C aus (6) und von $B/\sqrt{-A}$ aus (9) einsetzt:

$$\varrho w'' + (m + 1 - \varrho) w' + n_i w = 0.$$

Der Vergleich mit (12a) in Kap. I, § 7 (Differentialgleichung der Ableitungen der Laguerreschen Polynome) zeigt, daß

$$(13) \quad w = \frac{d^m}{d\varrho^m} L_{m+n_i}(\varrho).$$

B. Störung der Eigenwerte in erster Ordnung.

Wir wenden uns nun zur Störungsgleichung (7), die wir zunächst durch Einführung von $\varrho = 2\sqrt{-A}r$ vereinfachen zu:

$$(14) \quad f'' + \frac{1}{\varrho} f' + \left(-\frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{-A}} \frac{1}{\varrho} - \frac{m^2}{4\varrho^2} \right) f = \lambda' \varrho f.$$

Hier ist gesetzt [vgl. (6)]:

$$(15) \quad \lambda' = \frac{\lambda}{(2\sqrt{-A})^3}, \quad C = -\frac{m^2}{4}.$$

λ' hat, je nachdem f die Separationsfunktion f_1 oder f_2 bedeutet, nach (6) entgegengesetztes Vorzeichen. Ebenso hat $B/\sqrt{-A}$ nach (6) verschiedene Bedeutung, je nachdem es sich um f_1 oder f_2 handelt. Diese Größe stellt den Eigenwert unserer Gl. (14) dar und soll abkürzend mit η bezeichnet werden.

Um das allgemeine Verfahren des vorigen § direkt anwenden zu können, müssen wir vorher unsere Störungsgleichung (14) selbstadjungiert machen, was in unserem Falle einfach dadurch geschieht, daß wir sie mit ϱ multiplizieren. Dadurch geht (14) über in

$$(14a) \quad \frac{d}{d\varrho}(\varrho f') + \left(\eta - \frac{\varrho}{4} - \frac{m^2}{4\varrho} \right) f = \lambda' \varrho^2 f.$$

Die erste Näherung des Eigenwertes η wurde in (9) bestimmt und soll η_0 heißen, wobei auch η_0 wegen der darin vorkommenden

parabolischen Quantenzahl n_i für f_1 und f_2 verschieden ist. Wir entwickeln nun η und f im Sinne des vorigen § nach dem Störungsparameter (15):

$$(16) \quad \eta = \eta_0 + \lambda' \varepsilon, \quad f = f_0 + \lambda' \varphi,$$

wo f_0 durch (12) gegeben ist.

Eintragen von (16) in (14a) liefert bei Vernachlässigung eines Gliedes mit λ'^2 für φ die Gleichung:

$$(16a) \quad \frac{d}{d\rho} (\rho \varphi') + \left(\eta - \frac{\rho}{4} - \frac{m^2}{4\rho} \right) \varphi = (\rho^2 - \varepsilon) f_0.$$

Daraus folgt nach Gl. (8) in § 1 (in unserem Falle ist $s = \rho^2$, $p = 1$, $d\rho = d\rho$):

$$(17) \quad \varepsilon = \frac{K}{J}, \quad K = \int_0^\infty \rho^2 f_0^2 d\rho, \quad J = \int_0^\infty f_0^2 d\rho.$$

Bei der Berechnung von J und K verfahren wir nach dem Vorbilde von Kap. I, § 7, Gl. (17). Infolge unserer jetzigen Gln. (12) und (13) ist

$$f_0^2 = e^{-\rho} \rho^m w \cdot \frac{d^m L_\nu}{d\rho^m},$$

wobei wir abkürzend $\nu = m + n_i$ gesetzt haben. Es können also beide Integrale J und K in die Form geschrieben werden:

$$(18) \quad \int_0^\infty e^{-\rho} G \frac{d^m L_\nu}{d\rho^m},$$

wobei G eine ganze Funktion vom Grade ν bei J , vom Grade $\nu + 2$ bei K ist:

$$J) \quad G = \rho^m w = a\rho^\nu + \dots,$$

$$K) \quad G = \rho^{m+2} w = a\rho^{\nu+2} + b\rho^{\nu+1} + c\rho^\nu + \dots$$

Um J zu berechnen, wenden wir in (18) m -malige partielle Integration an, wobei wir, wie sich zeigen wird, die Differentiation nur an $e^{-\rho}$ auszuführen brauchen:

$$J = \int_0^\infty e^{-\rho} (a\rho^\nu + \dots) L_\nu d\rho.$$

Setzen wir nun für L_ν die Darstellung (14) aus Kap. I, § 7 ein, so hebt sich die Exponentialfunktion heraus und wir erhalten:

$$J = \int_0^\infty (a\rho^\nu + \dots) \frac{d^\nu}{d\rho^\nu} (\rho^\nu e^{-\rho}) d\rho.$$

Hier können wir abermals partiell integrieren, wobei alle Glieder mit Exponenten $< \nu$ fortfallen:

$$J = (-1)^\nu \nu! a \int_0^\infty \varrho^\nu e^{-\varrho} d\varrho = (-1)^\nu (\nu!)^2 a.$$

In ganz analoger Weise findet man

$$K = (-1)^\nu (\nu!)^2 [c + (\nu + 1)(\nu + 1 - m)b + \frac{1}{2}(\nu + 1)(\nu + 2)(\nu + 1 - m)(\nu + 2 - m)a].$$

Also wird

$$(19) \quad \begin{cases} \frac{K}{J} = \frac{c}{a} + (\nu + 1)(\nu + 1 - m) \frac{b}{a} \\ \quad + \frac{1}{2}(\nu + 1)(\nu + 2)(\nu + 1 - m)(\nu + 2 - m). \end{cases}$$

Um hier die a , b , c zu bestimmen, hat man auf Gl. (29) in Kap. I, § 7 zurückzugehen; es ergibt sich durch m -malige Differentiation:

$$w = \frac{d^m L_\nu}{d\varrho^m} = (-1)^\nu \left(\frac{\nu!}{(\nu - m)!} \varrho^{\nu - m} - \frac{\nu^2 (\nu - 1)!}{(\nu - m - 1)!} \varrho^{\nu - m - 1} + \frac{1}{2} \frac{\nu^2 (\nu - 1)^2 (\nu - 2)!}{(\nu - m - 2)!} \varrho^{\nu - m - 2} + \dots \right).$$

Daraus entnimmt man das Verhältnis unserer Koeffizienten $a : b : c$ von G :

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{2} \nu(\nu - 1)(\nu - m)(\nu - m - 1), \quad \frac{b}{a} = -\nu(\nu - m).$$

Einsetzen in (19) liefert schließlich:

$$(20) \quad \frac{K}{J} = 6\nu^2 + 6\nu(1 - m) + m^2 - 3m + 2.$$

Dies ist nach (17) die Eigenwert-Störung ε , wobei wir zwischen ε_1 und ε_2 unterscheiden müssen, je nachdem es sich um den Eigenwert von f_1 oder f_2 handelt. Im folgenden brauchen wir nur die Differenz $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, welche sich nach (20) berechnet zu:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 6(\nu_1 - \nu_2)(\nu_1 + \nu_2 + 1 - m).$$

Nach der Bedeutung von $\nu_i = m + n_i$ und von $n = 1 + m + n_1 + n_2$ ist die vorstehende Gleichung identisch mit:

$$(21) \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 6(n_1 - n_2)n.$$

C. Der Stark-Effekt erster Ordnung.

Wir schreiben jetzt den gestörten Eigenwert η für beide parabolischen Koordinaten nach (16) hin, wobei wir η_0 aus (9) und λ' aus (15) einsetzen [wegen des Vorzeichens bei $|\lambda|$ vgl. (6)]:

$$(22) \quad \begin{cases} \eta_1 = \frac{1}{2} + \frac{m}{2} + n_1 + \frac{|\lambda|}{(2\sqrt{-A})^3} \varepsilon_1, \\ \eta_2 = \frac{1}{2} + \frac{m}{2} + n_2 - \frac{|\lambda|}{(2\sqrt{-A})^3} \varepsilon_2. \end{cases}$$

Nun ist $\eta = B\sqrt{-A}$ und daher nach (6):

$$(23) \quad \begin{cases} \eta_1 = \frac{\pi^2 \mu}{h^2 \sqrt{-A}} (Ze^2 - \beta), \\ \eta_2 = \frac{\pi^2 \mu}{h^2 \sqrt{-A}} (Ze^2 + \beta). \end{cases}$$

Wir bekommen also durch Addition der beiden Gln. (22)

$$\frac{2\pi^2 \mu}{h^2} \frac{Ze^2}{\sqrt{-A}} = n + \frac{|\lambda|}{(2\sqrt{-A})^3} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$$

oder wegen (21)

$$(23a) \quad \frac{2\pi^2 \mu}{h^2} \frac{Ze^2}{\sqrt{-A}} = n \left(1 + \frac{6|\lambda|(n_1 - n_2)}{(2\sqrt{-A})^3} \right).$$

Unter konsequenter Vernachlässigung von λ^2 entsteht hieraus

$$-\left(\frac{h^2}{2\pi^2 \mu} \right) \frac{A}{(Ze^2)^2} = \frac{1}{n^2} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{|\lambda|(n_1 - n_2)}{\sqrt{-A}^3} \right).$$

Links setzen wir A aus (6) ein, rechts die nullte Näherung von A aus (10) und erhalten:

$$-\frac{h^2 E}{2\pi^2 \mu Z^2 e^4} = \frac{1}{n^2} - \frac{3h^6 |\lambda|(n_1 - n_2)n}{16\pi^6 \mu^3 Z^3 e^6}.$$

Berücksichtigen wir schließlich die Bedeutung von λ , Gl. (6), und diejenige der Rydberg-Konstanten R , so haben wir

$$(24) \quad E = -\frac{R\hbar}{n^2} + \frac{3h^2 F}{8\pi^2 \mu e Z} (n_1 - n_2)n.$$

Dies ist genau die Schwarzschild-Epsteinsche Formel für den Stark-Effekt erster Ordnung, wie wir sie in Kap. 5, § 5 diskutiert und mit der Erfahrung verglichen haben, siehe speziell Gl. (1) daselbst. Aber nicht nur das Ergebnis ist das gleiche, sondern auch

der Weg. auf dem wir zu ihm gekommen sind, läuft dem früheren Wege in Zusatz 10, S. 821 parallel. Z. B. mußten wir hier wie dort die Separations-Konstante β durch Addition der beiderlei Werte von $B/\sqrt{-A}$ eliminieren. Auch die Berechnung von A aus der so erhaltenen Summe verläuft auf beiden Wegen gleich. Der Unterschied besteht nur darin, daß wir früher $B/\sqrt{-A}$ durch eine näherungsweise ausgeführte komplexe Integration bestimmten, hier aus einer Differentialgleichung, die näherungsweise nach der Störungstheorie integriert wurde.

Wir haben uns hier explizite nur mit der Energie E beschäftigt, die wir aus den gestörten Eigenwerten η unserer beiden Differentialgleichungen zusammensetzten, und haben die Separations-Konstante β eliminiert. Implizite enthält unsere Rechnung auch die Störungs-Korrektion von β , die sich nach den Gln. (23) aus den gestörten Werten von η unmittelbar entnehmen läßt.

Um die Methode dieses § gegen die allgemeinen Vorschriften des vorigen § zu orientieren, bemerken wir folgendes: Das Kepler-Problem ist entartet; seine Störung wäre also nach § 1 B zu behandeln gewesen. Statt dessen haben wir es vorgezogen, das gestörte Problem zu separieren und die einfacheren Methoden von § 1 A anzuwenden. Daß dies möglich war, beruhte auf einem allgemeinen Satz aus der Theorie der Sturm-Liouvilleschen Randwert-Probleme: die Eigenwerte bei gewöhnlichen Differentialgleichungen dieses Typus sind stets einfach. Dementsprechend sind wir bei unserer Störungsrechnung nicht von der Energie E des Gesamtproblems, sondern von den Eigenwerten η der separierten Differentialgleichungen ausgegangen und haben diese durch Störungsglieder korrigiert. Erst zum Schluß sind wir in Gl. (24) zur Gesamt-Energie E des Problems übergegangen.

D. Stark-Effekt höherer Ordnung.

Wir vervollständigen den Ansatz (16), indem wir Eigenwert und Eigenfunktion in eine Potenzreihe nach dem Störungsparameter entwickeln:

$$(25) \quad \eta = \sum \lambda'^k \eta_k, \quad f = \sum \lambda'^k f_k.$$

Mit (25) gehen wir in Gl. (14a) ein. Indem wir die Faktoren der verschiedenen Potenzen von λ' gleich Null setzen, ergibt sich ein System von Gleichungen zur rekurrenten Berechnung der f_k . Die erste derselben ist Gl. (16a) in etwas abgeänderter Bezeichnung,

die „nullte“ die Differentialgleichung des ungestörten Kepler-Problems in parabolischen Koordinaten. Die k -te Gleichung des Systems lautet:

$$\frac{d}{d\rho}(\rho f_k) + \left(\eta_0 - \frac{\rho}{4} - \frac{m^2}{4\rho}\right) f_k = (\rho^2 - \eta_1) f_{k-1} - \eta_2 f_{k-2} \cdots - \eta_k f_0.$$

Uns interessiert der Fall $k = 2$:

$$\frac{d}{d\rho}(\rho f_2) + \left(\eta_0 - \frac{\rho}{4} - \frac{m^2}{4\rho}\right) f_2 = (\rho^2 - \eta_1) f_1 - \eta_2 f_0.$$

Die Lösung der zugehörigen homogenen Gleichung (linke Seite gleich Null gesetzt) ist f_0 . Zu dieser Lösung muß die rechte Seite „orthogonal“ sein [analog Gl. (7a) in § 1]. Das bedeutet in den jetzigen Bezeichnungen:

$$\int \{(\rho^2 - \eta_1) f_1 - \eta_2 f_0\} f_0 d\rho = 0,$$

also

$$(26) \quad J \eta_2 = \int \rho^2 f_1 f_0 d\rho - \eta_1 \int f_0 f_1 d\rho.$$

J ist das Integral aus Gl. (17); um die rechte Seite auswerten zu können, müssen wir zunächst f_1 kennen. f_1 ist identisch mit der Funktion φ in Gl. (16a) und wird nach Gl. (11) in § 1 berechnet. Wir entwickeln also die rechte Seite von (16a), entsprechend der Vorschrift (9) in § 1 nach den sämtlichen Eigenfunktionen f_0 der ungestörten Gleichung, wobei wir berücksichtigen, daß in unserem Falle die Gewichtsfunktion $p = 1$ ist, und daß wir statt ε jetzt η_1 zu schreiben haben:

$$(27) \quad (\rho^2 - \eta_1) f_0 = \sum' A_i f_{0i}.$$

Auf der linken Seite bedeutet f_0 oder deutlicher f_{0n} die Eigenfunktion nullter Näherung, von der wir ausgegangen sind, also diejenige mit der parabolischen Quantenzahl n_1 oder n_2 ; auf der rechten Seite bedeutet f_{0i} alle übrigen Eigenfunktionen nullter Näherung mit $i \geq n$. Die Darstellung für f_1 wird dann nach (11) in § 1

$$(28) \quad f_1 = \sum_{(i)}' \frac{A_i f_{0i}}{n - i}$$

[die dort im Nenner vorkommende Differenz der Eigenwerte wird hier nach Gl. (9) einfach gleich $n - i$]. Daraus erkennt man zunächst, daß das zweite Integral auf der rechten Seite von (26) verschwindet. Denn hier bedeutet f_0 soviel wie f_{0n} ;

da nun in (28) das Glied mit $i = n$ ausfällt und alle Integrale $\int f_{0i} f_{0n} d\varrho$ für $i \neq n$ wegen der Orthogonalität verschwinden, so wird auch

$$\int f_0 f_1 d\varrho = 0.$$

Eintragen von (28) in (26) liefert also:

$$(29) \quad J\eta_2 = \sum_{(i)'} \frac{A_i}{n-i} \int \varrho^2 f_{0n} f_{0i} d\varrho.$$

Aus (27) folgt aber in Fourierscher Weise

$$(29a) \quad \int \varrho^2 f_{0n} f_{0i} d\varrho - \eta_1 \int f_{0n} f_{0i} d\varrho = A_i \int f_{0i}^2 d\varrho.$$

Wieder verschwindet das zweite Glied links wegen der Orthogonalität; den Faktor von A_i rechts werden wir J_i nennen, im Gegensatz zu dem bisherigen $J = \int f_{0n}^2 d\varrho$, wofür wir weiterhin der Deutlichkeit wegen J_n schreiben werden. Gl. (29a) besagt also, wenn wir das erste Integral mit Y_i bezeichnen:

$$(29b) \quad Y_i = \int \varrho^2 f_{0n} f_{0i} d\varrho = A_i J_i.$$

Tragen wir dies in (29) ein, so geht (29) über in

$$(30) \quad \eta_2 = \sum_{(i)'} \frac{A_i^3}{n-i} \cdot \frac{Y_i}{J_n}.$$

Man sieht nun leicht, daß $A_i = 0$ ist, wenn

$$i < n - 2 \quad \text{oder} \quad i > n + 2,$$

daß also nur die folgenden vier Koeffizienten A weiterhin in Betracht kommen:

$$A_{n-2}, \quad A_{n-1}, \quad A_{n+1}, \quad A_{n+2}.$$

Schreibt man nämlich das Integral (29b) in die Form (18) und setzt $\nu = m + n$, so wird die ganze Funktion $G = \varrho^{m+2} w_i$ vom Grade $m + i + 2$ und dieser Grad wird $< \nu$, sofern $i < n - 2$. Bei den partiellen Integrationen, wie wir sie früher ausgeführt haben, verschwinden daher schließlich alle Glieder von G . Dasselbe gilt für $i > n + 2$, wenn man die Rolle von i und n vertauscht. Nach dieser Methode berechnet man auch die Werte von Y_i für $i = n \mp 2$ und $i = n \mp 1$, und daraufhin nach (29b) $A_i = Y_i / J_i$.

Wir geben sogleich die aufeinanderfolgenden Glieder der Summe (30) an:

$$\begin{aligned} \frac{A_i^2}{n-i} \frac{J_i}{J_n} &= \frac{1}{2} \nu(\nu-1)(\nu-m)(\nu-1-m) & i &= n-2, \\ &= 4\nu(\nu-m)(2\nu-m)^2 & i &= n-1, \\ &= -4(\nu+1)(\nu+1-m)(2\nu+2-m)^2 & i &= n+1 \\ &= -\frac{1}{2}(\nu+2)(\nu+1)(\nu+2-m)(\nu+1-m) & i &= n+2. \end{aligned}$$

Daraus erhält man durch Summieren die Störung η_2 für die einzelne parabolische Koordinate. Die Summe der η_2 für beide Koordinaten wird (die Hauptquantenzahl $n = n_1 + n_2 + m + 1$ läßt sich herausziehen):

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum \eta_2 &= -2n \{ 4m^2 + 17(n_1 + n_2 + 1)m \\ &+ 34(n_1^2 + n_2^2 - n_1 n_2) + 17(n_1 + n_2) + 18 \}. \end{aligned} \right.$$

η bedeutete in (25) den Eigenwert $B/\sqrt{-A}$ für die einzelne parabolische Koordinate. Deuten wir die Summe für beide wieder durch $\sum \eta$ an, so wird nach (6):

$$(32) \quad \sum \eta = \frac{2\pi^2\mu}{h^2} \frac{Ze^3}{\sqrt{-A}}.$$

Andererseits liefert die Entwicklung (25), wenn wir nach (15) λ' durch λ ausdrücken und $\sum \eta_0$ nach (9) durch n ersetzen:

$$(33) \quad \sum \eta = n + \frac{\lambda}{(2\sqrt{-A})^3} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \frac{\lambda^2}{(2\sqrt{-A})^6} \sum \eta_2.$$

Hier ist $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ durch (21) gegeben. In dem zweiten Gliede rechterhand setzt man für $\sqrt{-A}$ den Wert erster Näherung aus (23a) ein, in dem dritten Gliede denjenigen nullter Näherung aus (10). Durch Vergleich von (32) und (33) erhält man dann den Wert von A in zweiter Näherung, also nach (6) auch denjenigen für die Energie E . Der Stark-Effekt zweiter Ordnung wird durch das Glied mit F^2 im Ausdruck von E dargestellt. Hierfür erhält man

$$(34) \quad -\frac{h^6 F^2}{16(2\pi e)^6 \mu^3 Z^4} n^4 [17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19].$$

Dieser Wert ist gleichzeitig¹⁾ von Wentzel und Waller gefunden worden. Beide benutzen noch nicht die Schrödingersche Störungstheorie. Wentzel rechnet nach der einfachen und interessanten

¹⁾ G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 38, 518 (1927); J. Waller, ebenda S. 635.

Methode, die wir in Kap. I, § 12 dargestellt haben. Waller nützt die „Polynom-Methode“ auch für die Lösungen höherer Ordnung vollständig aus. [Wie wir im vorstehenden sahen, ist, abgesehen von dem Faktor $e^{-\rho l^2} \rho^{m/2}$, Gl. (12), die nullte Näherung f_0 ein Polynom vom Grade n_i , die erste Näherung f_1 ein Polynom vom Grade $n_i + 2$, entsprechend wird die zweite Näherung ein Polynom vom Grade $n_i + 4$ usw.]

Wie wir in Zusatz 10, S. 824 angegeben haben, ist der Stark-Effekt zweiter Ordnung bereits von Epstein nach der alten Quantentheorie berechnet worden. Seine Formel unterscheidet sich von (34) äußerlich nur durch das Fehlen des konstanten Gliedes 19 in der Klammer; dazu kommt der mehr prinzipielle Unterschied, daß die unserem m entsprechende Quantenzahl bei Epstein die Werte 1, 2, . . . unter Ausschluß der Null, bei uns die Werte 0, 1, 2, . . . annimmt. Beobachtungen von Takamine und Kokubu zeigten, wie Verfasser fand, eine kleine Abweichung von der Epsteinschen Formel. Neue, sehr genaue Versuche von H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer bestätigen die Formel (34) bezüglich der Mittel-Komponente von H_γ , weichen aber aus ungeklärten Gründen bezüglich der Seiten-Komponenten von der neuen Formel (und noch mehr von der früheren Epsteinschen) ab¹).

Der Unterschied zwischen der wellenmechanischen und der Epsteinschen Formel ist relativ stärker bei niederen Quantenzahlen als bei hohen. Die soeben genannten Beobachtungen sind bei hohen Quantenzahlen (H_γ , H_δ ; es kommt auf die Quantenzahlen des Anfangszustandes an) gemacht. Im Grundzustande ($n = 1$, $n_1 = n_2 = m = 0$ bzw. bei Epstein $n_1 = n_2 = 0$, $m = 1$) beträgt der Unterschied von (34) gegenüber dem Epsteinschen Werte $36 : 8 = 4,5 : 1$. Wir betrachten zwei Beispiele: 1. Wasserstoff- oder Alkali-Atom im Grundzustande unter dem Einfluß eines elektrischen Wechselfeldes; der Stark-Effekt erster Ordnung fällt im Zeitmittel fort, der Stark-Effekt zweiter Ordnung gibt die „Polarisation“ oder „Deformation“ des Atoms. 2. Rumpf des Helium-Atoms im Felde des angeregten äußeren Elektrons; wegen der wechselnden Feldrichtung kommt auch hier nur der Stark-Effekt zweiter Ordnung in Frage und liefert die Polarisation des He-Rumpfes. In beiden Fällen ist der wellenmechanische Effekt 4,5mal größer als der nach der alten Theorie vermutete. Näheres hierzu siehe bei Wentzel und Waller, l. c.

¹) Naturwissenschaften, August 1928.

Natürlich ist die neue Theorie der alten vor allem darin überlegen, daß sie wieder außer den Wellenlängen der Stark-Effekt-Komponenten auch ihre Intensitäten zu berechnen gestattet. Schrödinger hat dies in ausreichender Näherung getan (Eigenfunktionen nullter Näherung, Wellenlängen erster Näherung), mit dem Erfolge, daß seine Intensitäts-Werte bei den meisten Komponenten den Beobachtungswerten viel näher kommen als die korrespondenzmäßig geschätzten¹⁾. Eine Verschärfung der Intensitäts-Rechnung (Eigenfunktionen in erster Näherung) gibt keine wesentliche Änderung bei allen praktisch erreichbaren Feldern, nämlich nur eine nicht beobachtbare Unsymmetrie des Intensitäts-Bildes auf der positiven und negativen Seite²⁾.

§ 3.

Dispersions-Theorie.

In der älteren Quantentheorie hatten wir keine Möglichkeit, die erzwungene Ausstrahlung der Atome zu behandeln; auch die freie Ausstrahlung konnten wir ja dort nur durch ein besonderes Axiom (vgl. den Anfang von Kap. I) bewältigen. Deshalb war in den früheren Auflagen dieses Buches von der Dispersions-Theorie nicht gehandelt worden. Im Gegensatz dazu gliedert die Wellenmechanik die Dispersions-Fragen, ebenso wie die Fragen der freien Emission, in zwangloser Weise in ihr System ein.

In seiner „vierten Mitteilung“ behandelt Schrödinger die Dispersions-Theorie als pulsierenden Stark-Effekt, indem er ein zeitlich veränderliches elektrisches Potential $V(t)$ in die Wellengleichung einfügt. Statt dessen kann man auch mit O. Klein³⁾ die auffallende Lichtwelle durch ein Vektor-Potential beschreiben. Beide Wege führen zu dem gleichen Ziele unter der (für optische Zwecke natürlich völlig berechtigten) Annahme, daß der Potential-Gradient innerhalb der Atom-Dimensionen vernachlässigt werden kann. Wir werden hier den zweiten Weg gehen, weil wir dadurch zugleich die Behandlung des Photo-Effekts im nächsten § vorbereiten werden.

¹⁾ Man kann nach Mark und Wierl die Bedingungen so wählen, (Feld senkrecht zur Bewegungsrichtung), daß die Schrödingerschen Intensitäten jedenfalls in qualitativ richtiger Abstufung herauskommen. Vgl. Naturwiss. 1928 (im Erscheinen).

²⁾ Nach unveröffentlichten Rechnungen von W. Zimmermann (München 1928).

³⁾ Zeitschr. f. Phys. 41, 407 (1927).

A. Störung des Atoms durch eine auffallende Lichtwelle.

Eine Lichtwelle falle aus der negativen x -Richtung ein, die elektrische Kraft sei nach der y -Richtung polarisiert. Dem entspricht (Fig. 16) der folgende Ansatz für die elektrodynamischen Potentiale \mathfrak{A} und φ :

$$(1) \quad \mathfrak{A} = \mathfrak{A}_y = a \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right), \quad \varphi = 0.$$

Nach den bekannten Regeln

$$\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}, \quad \mathfrak{E} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{A}}$$

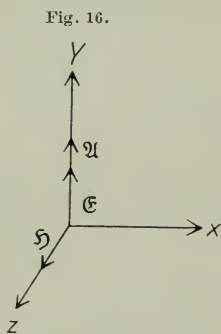
folgt hieraus:

$$(1a) \quad \begin{cases} \mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = 0, & \mathfrak{H}_z = \frac{a\omega}{c} \sin \omega \left(t - \frac{x}{c} \right), \\ \mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_z = 0, & \mathfrak{E}_y = \frac{a\omega}{c} \sin \omega \left(t - \frac{x}{c} \right), \end{cases}$$

also in der Tat ein Wellenfeld von der gewünschten Art.

Mit dem Werte (1) von \mathfrak{A} gehen wir in die Zeit enthaltende Wellengleichung Δu (10), Kap. I, § 9, ein:

$$(2) \quad \begin{cases} \Delta u - \frac{4\pi im}{h} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_0 + U) u \\ = -\frac{4\pi ie}{hc} a \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right) \frac{\partial u}{\partial y}. \end{cases}$$



Diese Gleichung gilt für das einzelne Elektron im Wasserstoff-Atom ($m =$ Elektronenmasse), auf das wir uns hier beschränken können, obgleich unser Schlußergebnis eine viel

allgemeinere Bedeutung beansprucht. Indem wir den Kosinus bequemerweise in seine exponentiellen Bestandteile zerlegen, schreiben wir statt (2):

$$(3) \quad \begin{cases} \Delta u - \frac{4\pi im}{h} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_0 + U) u \\ = \lambda \frac{\partial u}{\partial y} \left\{ e^{i\omega \left(t - \frac{x}{c} \right)} + e^{-i\omega \left(t - \frac{x}{c} \right)} \right\}. \end{cases}$$

λ ist der Störungsparameter:

$$(4) \quad \lambda = -\frac{2\pi ie}{hc} a;$$

er kann wegen der darin vorkommenden Amplitude a des Vektorpotentials \mathfrak{A} als beliebig kleine Größe behandelt werden.

Der ungestörte bzw. der durch die Lichtwelle gestörte Zustand des Atoms sei

$$(5) \quad u_k = \psi_k e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t} \quad \text{bzw.} \quad u = u_k + \lambda w.$$

u_k genügt der Gl. (3) mit $\lambda = 0$; durch Einsetzen von u in (3) ergibt sich, unter Vernachlässigung eines Gliedes mit λ^2 , für w die Differentialgleichung:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta w - \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial w}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_0 + U) w \\ = \frac{\partial \psi_k}{\partial y} \left\{ e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t + i\omega \left(t - \frac{x}{c}\right)} + e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t - i\omega \left(t - \frac{x}{c}\right)} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Wegen der Zeit-Abhängigkeit der rechten Seite wird man für w den Ansatz machen:

$$(7) \quad w = w_+ \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k + h\nu)t} + w_- \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k - h\nu)t}.$$

ν bedeutet die zur Kreisfrequenz ω gehörende Schwingungszahl: $\nu = \omega/2\pi$. Führen wir auch die zugehörige Wellenlänge

$$l = c/\nu = 2\pi c/\omega$$

ein, so liefert (6) für w_{\pm} die Bestimmungs-Gleichung:

$$(8) \quad \Delta w_{\pm} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_k \pm h\nu - E_0 - U) w_{\pm} = \frac{\partial \psi_k}{\partial y} \cdot e^{\mp 2\pi i \frac{x}{l}}.$$

Während in der Störungstheorie des § 1 und ihrer Anwendung auf den Stark-Effekt außer den Eigenfunktionen auch die Eigenwerte durch die Störung verändert wurden, vgl. z. B. Gl. (4a) in § 1, hatten wir in Gl. (5) dieses § nur die Eigenfunktionen des Atoms zu korrigieren. Der Grund liegt darin, daß wir hier von der Zeitgleichung (3) ausgingen, in der ein Eigenwert-Parameter gar nicht vorkommt. Der Eigenwert E_k tritt bei dieser Behandlungsweise nicht als Parameter des Störungsproblems auf, sondern nur als Parameter des ungestörten Atomzustandes. Trotz dieses Gegensatzes gibt § 1 für die weitere Behandlung der Gl. (8) die Richtlinien: Man entwickle die rechte Seite von (8), wie in (9), § 1, nach den Eigenfunktionen ψ_j des ungestörten Problems:

$$(9) \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial y} \cdot e^{\mp 2\pi i \frac{x}{l}} = \sum A_j \psi_j.$$

Diese Eigenfunktionen ψ_j genügen bei unserer jetzigen Schreibweise der potentiellen Energie ($V = E_0 + U$) der wohlbekannten Gleichung:

$$(8a) \quad \Delta\psi_j + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_j - E_0 - U) \psi_j = 0.$$

Setzt man die gesuchte Lösung in der Form an:

$$w_{\pm} = \sum B_j \psi_j,$$

so folgt aus (8) und (8a) nach dem Vorbilde von Gl. (10a) in § 1

(die Konstante $\frac{8\pi^2 m}{h^2}$ entspricht in gewisser Weise der früheren „Gewichtsfunktion“ p):

$$B_j = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{A_j}{E_k - E_j \pm h\nu}$$

und daher

$$(10) \quad w_{\pm} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum^{(j)} \frac{A_j \psi_j}{E_k - E_j \pm h\nu}.$$

Da hier im Gegensatz zu § 1 kein Grund vorliegt für das Verschwinden des Koeffizienten A_j im Falle $j = k$, so ist die Summation in (10) über alle Werte von j , kleiner, gleich oder größer k , auszuführen. Der Index k bezeichnet, wie nochmals bemerkt sei, den ursprünglichen Zustand des Atoms, in dem es von der Lichtwelle getroffen wird. Der gestörte Zustand wird nun nach den Gln. (4), (5), (7) und (10) dargestellt durch

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} u = \psi_k e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t} - \frac{h i}{4\pi c m} a \left\{ \sum^{(j)} \frac{A_j^+ \psi_j}{E_k - E_j + h\nu} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k + h\nu) t} \right. \\ \left. + \sum^{(j)} \frac{A_j^- \psi_j}{E_k - E_j - h\nu} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k - h\nu) t} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Die Bezeichnung A_j^{\pm} trägt dabei dem Umstande Rechnung, daß nach (9) die Werte von A_j in den beiden Summen strenggenommen verschieden sind; vernachlässigen wir aber die Ausdehnung des Atoms im Verhältnis zur Wellenlänge l , so können wir beide A_j als gleich ansehen, was wir im folgenden Abschnitt tun wollen.

Gl. (11) zeigt, daß unter dem Einfluß der Lichtwelle außer dem ursprünglichen Zustande k auch alle anderen Zustände j angeregt werden, für die nicht gerade $A_j = 0$ ist. Gibt es außer dem diskreten auch ein kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten, so treten in (11) natürlich zu den Summen noch entsprechende Integrale hinzu, vgl. den Schluß von § 1A und § 4.

B. Frequenz und Stärke des Mitschwingens.
Die Dispersions-Formel.

Im folgenden schließen wir uns eng an Kap. I, § 5 an. Wir berechnen nämlich nach der dortigen Gl. (16) die elektrische Dichte unserer Zustandsverteilung u , also die Größe uu^* . Wir erhalten zunächst aus (11), in abgekürzter Form geschrieben:

$$uu^* = \left(\psi_k e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t} - \frac{h i}{4\pi c m} e a \left\{ \begin{array}{l} \end{array} \right\} \right) \left(\psi_k^* e^{-\frac{2\pi i}{h} E_k t} + \frac{h i}{4\pi c m} e a \left\{ \begin{array}{l} \end{array} \right\}^* \right).$$

Beim Ausmultiplizieren können wir das Glied mit a^2 , als Größe zweiter Ordnung, ersichtlich vernachlässigen; es ergibt sich

$$(12) \quad uu^* = \psi_k \psi_k^* + \frac{h i}{4\pi c m} e a \left\{ e^{+i\omega t} \sum_+ + e^{-i\omega t} \sum_- \right\}$$

mit den Abkürzungen:

$$(12 a) \quad \sum_{\mp} = \sum_{(j)} \left(\frac{A_j^* \psi_j^* \psi_k}{E_k - E_j \mp h\nu} - \frac{A_j \psi_j \psi_k^*}{E_k - E_j \pm h\nu} \right).$$

Aus (12) entnehmen wir: Die Dichte schwingt in der aufgezungenen Frequenz ω der Lichtwelle mit; die ursprüngliche, durch E_k gegebene Frequenz des Atoms ist aus (12) verschwunden. Damit haben wir bereits einen Grundzug aller Dispersions-Erscheinungen auf wellenmechanischem Wege begründet (vgl. indessen die Ausführungen unter D über Smekalsche Sprünge).

Wenn insbesondere ψ reell ist oder, wie beim Kepler-Problem ohne Magnetfeld, reell geschrieben werden kann und wenn wir, wie verabredet, den Exponentialfaktor in (9) vernachlässigen, so daß auch A_j reell wird, so überzeugt man sich nach (12 a), daß $\sum_- = -\sum_+$ wird. Daraus folgt, daß der zeitlich variable Bestandteil der Dichte (12) mit $\sin \omega t$ geht, also phasengleich schwingt mit der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E}_y , Gl. (1 a), sofern wir letztere für den Mittelpunkt des Atoms, $x = 0$, berechnen. Auch dies ist konform mit den Grundsätzen der gewöhnlichen Dispersions-Theorien.

Der unter diesen Annahmen vereinfachte Wert von \sum_+ wird

$$(13) \quad \sum_+ = 2 h \nu \sum \frac{A_j \psi_j \psi_k}{(E_k - E_j)^2 - (h\nu)^2}$$

und Gl. (12) ergibt (wir gehen zur elektrischen Dichte $\rho = euvu^*$ über)

$$(14) \quad \rho = e \psi_k^2 - \frac{h^2 \nu e^2}{\pi c m} a \sum_j \frac{A_j \psi_j \psi_k}{(E_k - E_j)^2 - (h\nu)^2} \sin \omega t.$$

Wir fragen sodann nach der Stärke der Ausstrahlung. Dazu haben wir nach Kap. I, § 5 das elektrische Moment unserer Dichteverteilung zu bilden. Und zwar handelt es sich zunächst um das Moment für eine beliebige Koordinaten-Richtung q , also, vgl. (17) in Kap. I, § 5, um

$$(15) \quad M = \int q \rho d\tau.$$

(Insbesondere können wir die Richtung q parallel zur Richtung der erregenden elektrischen Kraft wählen, also vgl. Fig. 16 als y -Richtung, wie wir es im Anschluß an die klassische Dispersions-Theorie sogleich tun werden.) Den von der Zeit unabhängigen Teil ψ_k^2 lassen wir als belanglos fort und führen die in (15) vorgeschriebene Integration im Zähler der Summe (14) gliedweise aus. Wir schreiben

$$(16) \quad \int q \psi_j \psi_k d\tau = q_{jk}.$$

Hier hat q_{jk} dieselbe Bedeutung wie in Kap. I, § 5, Gl. (21), ist also ein Maß für die Übergangs-Wahrscheinlichkeit aus dem Zustande k in den Zustand j oder umgekehrt. Als variabler Bestandteil von M ergibt sich daraufhin aus (14), (15) und (16), wenn wir die Indizierung von A_j zu A_{jk} vervollständigen:

$$(17) \quad M = \frac{h^2 \nu e^2}{\pi c m} a \sum^{(j)} \frac{A_{jk} q_{jk}}{(E_k - E_j)^2 - (h\nu)^2} \sin \omega t.$$

Wir schreiben $E_j - E_k = h\nu_{jk}$, so daß also ν_{jk} die Schwingungszahl der freien Ausstrahlung beim Übergang $j \rightarrow k$ bedeutet, im Gegensatz zur Schwingungszahl ν der erzwungenen Ausstrahlung. Ersetzen wir noch $\sin \omega t$ nach (1a) durch $c\mathfrak{E}/a\omega$, so folgt aus (17)

$$M = \frac{e^2}{2\pi^2 m} \sum_j \frac{A_{jk} q_{jk}}{\nu_{jk}^2 - \nu^2} \mathfrak{E}.$$

Dies ist das wellenmechanisch berechnete Moment, welches ein einzelnes Atom unter dem Einfluß der elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} annimmt. Multiplizieren wir es mit der Anzahl N der Atome in der

Volumeneinheit und dividieren wir durch die Feldstärke, so erhalten wir in

$$M_1 = \frac{NM}{\mathfrak{E}}$$

das auf die Volumeneinheit und auf die Einheit des elektrischen Feldes bezogene Moment:

$$(18) \quad M_1 = \frac{e^2 N}{4 \pi^2 m} \sum_j \frac{2 A_{jk} q_{jk}}{v_{jk}^2 - v^2}.$$

Dieses Moment M_1 , noch mit 4π multipliziert, ist nach der klassischen Elektronen-Theorie gleich $n^2 - 1$, unter n den Brechungs-Index verstanden. Dieselbe Bedeutung übernehmen wir für die Wellenmechanik. Wir definieren also den Brechungsindex n im Anschluß an (18) durch die „Dispersionsformel“:

$$(19) \quad n^2 - 1 = \frac{e^2 N}{\pi m} \sum_j \frac{2 A_{jk} q_{jk}}{v_{jk}^2 - v^2}.$$

Die noch unbestimmt gelassene Richtung von q haben wir im Sinne der klassischen Theorie mit der Richtung von \mathfrak{E} (also der y -Richtung unserer Figur) zusammenfallen zu lassen, da die Atome klassisch als isotrop behandelt werden und ein Moment nur in Richtung der anregenden Kraft aufnehmen können.

Wir können (19) noch etwas übersichtlicher schreiben, indem wir wieder die Kreisfrequenz ω benutzen und die entsprechende Kreisfrequenz $\omega_{jk} = 2 \pi \nu_{jk}$ einführen:

$$(20) \quad n^2 - 1 = \frac{4 \pi e^2 N}{m} \sum_j \frac{2 A_{jk} q_{jk}}{\omega_{jk}^2 - \omega^2}.$$

Dies ist genau die klassische Dispersionsformel, sowohl bezüglich des Faktors vor dem Summenzeichen, als bezüglich der allgemeinen Form des „Resonanz-Nenners“. Mit folgendem grundlegenden Unterschied: In der klassischen Theorie stehen an Stelle der Übergangsfrequenzen ω_{jk} die Eigenfrequenzen selbst (die bei uns den E_j , nicht den $E_k - E_j$ proportional wären). Es ist äußerst charakteristisch für die Leistungsfähigkeit der Wellenmechanik, wie durch den Störungs-Formalismus bei der Integration der Gl. (8) die Differenzen $E_k - E_j$ an Stelle des in (8) ursprünglich vorkommenden E_k sich automatisch einstellen. Daß experimentell nur die Übergangsfrequenzen ω_{jk} für die Dispersionsformel maßgebend sein können, bedarf keines Hinweises angesichts des Charakters sämtlicher Messungen über anomale Dispersion.

C. Diskussion der Dispersionsformel. Berechnung der Oscillatorstärken f .

Gl. (20) enthält zunächst eine Verfeinerung, welche zuerst Kramers¹⁾ an der klassischen Dispersionsformel angebracht hat. Von Hause aus interessierte man sich, den Bedingungen des Experiments entsprechend, nur für die Dispersion des Atoms in seinem Grundzustande; in die Dispersionsformel gehen dann nur die von diesem Grundzustand aus möglichen Absorptions-Frequenzen ein (bei den Alkalien die der Hauptserie). Demgegenüber betrachtete Kramers das Atom in einem beliebigen angeregten Zustande vom Eigenwert E_k und begründete korrespondenzmäßig die Vorstellung, daß dann auch alle Emissionsfrequenzen in der Dispersionsformel berücksichtigt werden müssen, die vom Zustande E_k aus möglich sind, also auch alle Differenzen $E_k - E_j$, für die $E_j < E_k$ ist. Die wellenmechanische Behandlung bestätigt diesen Gesichtspunkt: Wie wir bei Gl. (11) betont haben, zwingt die Störungs-Rechnung zur Berücksichtigung aller Zustände, derjenigen mit $E_j < E_k$ ebenso wie derjenigen mit $E_j > E_k$.

Sodann haben wir den Zähler der Dispersionsformel zu betrachten. Er bedeutet in der klassischen Elektronentheorie die Anzahl der Dispersions-Elektronen, die an der betreffenden Eigenschwingung beteiligt sind, oder, allgemeiner gesprochen, da diese Anzahl quantentheoretisch keine ganze Zahl zu sein braucht, die betreffende „Oscillatoren-Stärke“. Nach unserer Formel (20) berechnet sich diese Oscillatoren-Stärke (wir wollen sie, wie üblich, mit f bezeichnen) durch

$$(21) \quad f = 2 A_{jk} q_{jk}.$$

Sie hängt einerseits von der Übergangs-Wahrscheinlichkeit q_{jk} ab, d. h. von der Wahrscheinlichkeit, mit der der Übergang $k \rightleftharpoons j$ spontan vor sich gehen würde, und andererseits von der „Anregungs-Wahrscheinlichkeit“ A_{jk} , d. h. von dem Betrage, mit dem, vgl. (9), bei vorgegebener Polarisation des störenden Feldes und vorgegebenem Anfangszustande ψ_k des Atoms die Partialschwingung ψ_j in dem gestörten Zustande (ohne Rücksicht auf die Resonanz-Verhältnisse) vertreten wäre. Der Faktor q_{jk} bringt es mit sich, daß nur solche Eigenwerte E_j und zugehörige Frequenzen ω_{jk} in der Dispersionsformel auftreten, die mit dem ursprünglichen Eigenwerte E_k kombinieren können. Alle für die Ausstrahlung verbotenen Übergänge

¹⁾ H. A. Kramers, Nature, Mai und August 1924; Kramers und Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. 31, 684 (1925).

scheiden auch für die Dispersion aus, weil für diese mit $q_{jk} = 0$ auch $f = 0$ wird. Beispiel: Bei den Alkalien im Grundzustande S machen sich nur die Hauptserien-Linien (SP) in der Dispersionsformel geltend, nicht die verbotenen Übergänge (SD), (SF), welche der Auswahlregel für die azimutale Quantenzahl widersprechen. Wir haben ja in Kap. I, § 7E diese Auswahlregel gerade dadurch abgeleitet, daß wir zeigten: für diese Übergänge wird wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen $q_{jk} = 0$. Dieser Nachweis wurde allerdings in § 7 explizite nur für das Coulombsche Feld des Wasserstoff-Atoms erbracht, er überträgt sich aber, vgl. Kap. I, § 8, auf Atome mit beliebigen Zentralfeldern. Ebenso haben wir gegenwärtig die Dispersion explizite nur für das Wasserstoff-Atom gerechnet; die Übertragung auf andere Atome macht aber auch hier keine Schwierigkeit.

Bezüglich des ersten Faktors A_{jk} in (21) zeigen wir, daß er für $j < k$ das umgekehrte Vorzeichen hat, wie für $j > k$, im Gegensatz zu dem zweiten Faktor, für den, wie wir aus Kap. I, § 5 wissen, $q_{jk} = q_{kj}$ gilt. In der Tat: Nach Gl. (9) berechnet sich A_{jk} in Fourierscher Weise zu¹⁾:

$$(22) \quad A_{jk} = \int \frac{\partial \psi_k}{\partial y} \psi_j^* d\tau.$$

Dabei haben wir wie vorher den Exponentialfaktor gleich 1 gesetzt, indem wir die Wellenlänge als hinreichend groß annehmen. Führen wir eine partielle Integration aus, so verschwindet das Oberflächen-Integral wegen der Randbedingung im Unendlichen und man erhält

$$(22a) \quad A_{jk} = - \int \frac{\partial \psi_j^*}{\partial y} \psi_k d\tau = - A_{kj}.$$

Daraus schließen wir: die Oscillatoren-Stärke f ist für die Kramerschen Zusatzglieder, welche den Emissions-Frequenzen $E_j < E_k$ entsprechen, negativ, da sie für die gewöhnlichen Glieder, die den Absorptions-Frequenzen $E_j > E_k$ entsprechen, positiv ist. Für letztere schreiben wir $f = f_a$, für erstere, um der Bezeichnung „Oscillatoren-Stärke“ besser gerecht zu werden, $f = -f_e$. Unsere Dispersionsformel (20) geht dann über in

$$(23) \quad n^2 - 1 = \frac{4\pi e^2 N}{m} \left\{ \sum_{j>k} \frac{f_a}{\omega_{jk}^3 - \omega^2} - \sum_{j<k} \frac{f_e}{\omega_{jk}^3 - \omega^2} \right\}.$$

1) Unsere bisherigen Betrachtungen hatten reelle Eigenfunktionen zur Voraussetzung (vgl. S. 197 unten); wir schreiben lediglich Gl. (22) und (22a) für spätere Anwendungen in der allgemeineren komplexen Form.

Die Bezeichnung $j \geq k$ steht dabei ersichtlich für $E_j \geq E_k$; der Fall $j = k$ durfte fortgelassen werden, weil für ihn $q_{jk} = 0$ ist.

Entsprechend der Formel (23) heißen die Kramersschen Glieder auch „negative Dispersionsglieder“, trotzdem in Wirklichkeit ihr Vorzeichen auch von demjenigen des Nenners abhängt und sich gegebenenfalls umkehrt, wenn die einfallende Frequenz ω eine Stelle anomaler Dispersion, d. h. ein ω_{jk} überschreitet.

Wir wollen noch bemerken, daß sich die Koeffizienten A_{jk} auf unsere Koordinaten-Matrizen q_{jk} [Gl. (16)] zurückführen lassen.

Wir vernachlässigen wieder den Exponentialfaktor $e^{\mp \frac{2\pi i x}{l}}$ [Gl. (9)], nehmen also die Wellenlänge l des ankommenden Lichtes als hinreichend groß an. Summieren wir jetzt die Gln. (22) und (22a), so kommt:

$$(24) \quad 2 A_{jk} = \int \left(\frac{\partial \psi_k}{\partial y} \psi_j^* - \frac{\partial \psi_j^*}{\partial y} \psi_k \right) d\tau.$$

Der Integrand auf der rechten Seite ist aber (bis auf konstante Faktoren) nichts anderes als die y -Komponente des „Stromes“ S_{jk} , der zum „Übergang“ kj gehört [vgl. Kap. I, § 8, Gl. (8a)]. Wir haben nämlich:

$$(25) \quad 2 A_{jk} = - \frac{4\pi i m}{e h} \int S_{y, jk} d\tau.$$

Unter S_{jk} ist dabei die Ortsfunktion S_{jk} zu verstehen, die Zeitabhängigkeit $e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_j)t}$ haben wir bereits herausgehoben. Nun genügt aber der Strom der Beziehung:

$$\operatorname{div} S + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0.$$

Schreiben wir die letzte Gleichung ebenfalls ohne Zeitfaktoren an, so lautet sie in unserem Falle:

$$(26) \quad \operatorname{div} S_{jk} + 2\pi i \nu_{jk} \rho_{jk} = 0; \quad \nu_{jk} = \frac{E_k - E_j}{h}.$$

Das Integral auf der rechten Seite von (25) läßt sich jetzt umformen; es gilt:

$$(26a) \quad \int y \operatorname{div} S_{jk} d\tau = - \int S_{y, jk} d\tau,$$

denn die Oberflächenintegrale fallen wieder wegen des Verschwindens von S_{jk} am „Rande“ bei der partiellen Integration fort. Setzt man $\text{div } S$ linkerhand in (26a) aus (26) ein, so erhält man

$$\int S_{y,jk} d\tau = 2\pi i \frac{E_k - E_j}{h} \int y q_{jk} d\tau.$$

Dies gibt mit (25) kombiniert:

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} A_{jk} &= -\frac{2\pi i m}{e h} \cdot \frac{2\pi i (E_k - E_j)}{h} \int y q_{jk} d\tau \\ &= \frac{4\pi^2 m (E_k - E_j)}{h^2} \int y \psi_j \psi_k^* d\tau = \frac{4\pi^2 m (E_k - E_j)}{h^2} \cdot y_{jk}. \end{aligned} \right.$$

Dies ist das gewünschte Endresultat, nämlich die Darstellung des Koeffizienten A_{jk} durch die Koordinaten-Matrix q_{jk} bzw. ihre Komponente y_{jk} . Mit Hilfe von Gl. (27) läßt sich auch leicht die Identität unserer Formeln (12) und (17) für Dichte und Moment mit den von Schrödinger [4. Mitteilung, Gl. (17) und (23)] gegebenen Ausdrücken nachweisen.

Die Oscillatorenstärken f von Gl. (21) lauten nunmehr, wenn wir die A_{jk} aus (27) einsetzen:

$$(28) \quad f = 2 \cdot \frac{4\pi^2 m}{h^2} (E_k - E_j) \cdot y_{jk} \cdot q_{jk};$$

die f werden also — von konstanten Faktoren abgesehen — gleich dem Produkt aus der Eigenfrequenz $\frac{E_k - E_j}{h}$ des gestörten Atoms, aus dem Koordinatenmatrix-Element in der Polarisations-Richtung des einfallenden Lichtes und aus dem Koordinatenmatrix-Element in der Beobachtungsrichtung.

D. Nicht-kohärente Streuung, Smekalsche Sprünge.

In Kap. I, § 5 mußten wir außer Dichte und Moment eines Atom-Zustandes auch die entsprechenden Größen für den Übergang des Atoms aus einem Zustand in einen anderen betrachten, um Frequenz und Intensität dieses Überganges berechnen zu können, s. die Gln. (18), (19) und (21) daselbst (vgl. auch Kap. I, § 8, wo nicht nur der elektrische Strom für einen bestimmten Zustand, sondern auch für einen Übergang definiert wurde). Ebenso werden wir jetzt mit den durch die Lichtwelle gestörten Atomzuständen verfahren. Wir wollen also neben dem Zustande u aus Gl. (11), der der Eigenfunktion ψ_k , z. B. der Grundschwingung, zugeordnet

sein möge, einen zweiten Zustand betrachten, der aus der Eigenschwingung ψ_l durch die Störung der Lichtwelle hervorgeht. Die aus beiden Zuständen kombinierte „Dichte“ ist dann

$$u_k u_l^* = \left(\psi_k e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t} - \frac{h i}{4\pi c m} a \left\{ \right\}_k \right) \left(\psi_l^* e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l t} + \frac{h i}{4\pi c m} a \left\{ \right\}_l^* \right),$$

wobei die Abkürzungen $\left\{ \right\}_k$ und $\left\{ \right\}_l^*$ aus (11) zu entnehmen sind, die erste direkt, die zweite nach Vertauschung von k mit l und von $+i$ mit $-i$. Ausführung der Multiplikationen und Vernachlässigen des Gliedes mit a^2 liefert die zu (12) analoge Gleichung

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} u_k u_l^* = \psi_k \psi_l^* e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k - E_l) t} \\ + \frac{h i}{4\pi c m} a \left(\psi_k \left\{ \right\}_l^* e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t} - \psi_l^* \left\{ \right\}_k \right) e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l t}. \end{array} \right.$$

Das erste Glied der rechten Seite hat die Zeit-Abhängigkeit des spontanen Überganges $l \rightarrow k$, der uns hier nicht interessiert. Die Zeit-Abhängigkeit des zweiten Gliedes ist, wie unmittelbar aus (11) und (29) hervorgeht, gegeben durch die je zweimal auftretenden Faktoren

$$(30) \quad e^{2\pi i \left(\frac{E_k - E_l}{h} + \nu \right) t} \quad \text{und} \quad e^{2\pi i \left(\frac{E_k - E_l}{h} - \nu \right) t}.$$

Wir haben also ein Mitschwingen mit veränderter Frequenz, eine inkohärente Streuung, neben der gewöhnlichen Dispersion, die in der Frequenz ν der auffallenden Welle erfolgt. Während letztere eine erzwungene Schwingung darstellt, können wir erstere als ein Mittelding zwischen freier und erzwungener Schwingung auffassen. Bezeichnen wir die Übergangs-Frequenz $l \rightarrow k$ mit ν_{kl} , setzen wir also

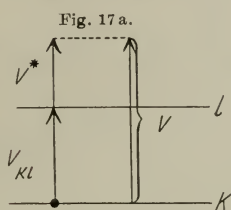
$$\frac{E_l - E_k}{h} = \nu_{kl},$$

so werden die Schwingungszahlen unserer inkohärenten Streuung nach (30) gegeben durch (das Vorzeichen von i im Exponenten ist unbestimmt):

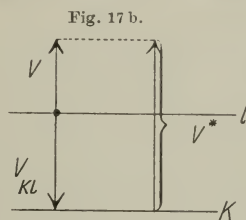
$$\nu - \nu_{kl} \quad \text{bzw.} \quad \nu + \nu_{kl}.$$

Die Möglichkeit dieser inkohärenten Streuung ist von A. Smekal schon vor der Wellenmechanik gefordert worden, auf Grund der folgenden Figuren und Formeln.

Der experimentelle Nachweis dieser „Smekalschen Sprünge“ ist ganz neuerdings C. V. Raman¹⁾ und K. S. Krishnan gelungen. Sie beobachten bei der Zerstreuung von Licht in reinen Flüssigkeiten und Gasen²⁾ außer dem gewöhnlichen Streulicht gleicher Frequenz auch Streustrahlung von niedrigerer Frequenz als



Das Atom befindet sich im Grundzustand k . Die auffallende Frequenz ν ruft gleichzeitig Anregung des Atoms (Übergang $k \rightarrow l$) und Ausstrahlung in der verminderten Frequenz $\nu^* = \nu - \nu_{kl} < \nu$ hervor; dabei ist $h\nu_{kl} = E_l - E_k$.



Das Atom befindet sich im angeregten Zustand l . Unter dem Einfluß der auffallenden Frequenz ν geht es in den energetisch tieferen Zustand k über und strahlt die erhöhte Frequenz $\nu^* = \nu + \nu_{kl} > \nu$ aus; dabei ist wieder $h\nu_{kl} = E_l - E_k$.

der des einfallenden Strahles, entsprechend Fig. 17 a, in einzelnen Fällen auch solche von höherer Frequenz, entsprechend Fig. 17 b. Es ist von vornherein einleuchtend, daß der in Fig. 17 b dargestellte Vorgang wesentlich schwächer sein wird als der in Fig. 17 a dargestellte, weil er ein ursprünglich angeregtes Atom voraussetzt. Dies stimmt überein mit dem Befunde der indischen Forscher.

Die neue Entdeckung ist das optische Analogon des Compton-Effektes, wie aus unserer Darstellung in § 7 deutlich hervorgehen wird. Schon durch diese Parallele wird die fundamentale Bedeutung des „Raman-Effektes“ gekennzeichnet. Sie erhellt ferner daraus, daß die Verschiebungen ν_{kl} der primären Strahlung sich genau identifizieren lassen mit ultraroten Schwingungs-Frequenzen des jeweils untersuchten Moleküls (z. B. Benzol, Toluol, Wasser).

Schrödinger setzt bei der wellenmechanischen Darstellung der Smekalschen Sprünge voraus, ähnlich wie bei seiner Ableitung der gewöhnlichen Bohrschen Frequenz-Bedingung (vgl. S. 54), daß

¹⁾ Indian Journ. of Physics 2, März 1928; vgl. auch Nature 121, 501 und 122, 12 (1928).

²⁾ Während der Drucklegung dieses Buches wurde der Effekt auch an Kristallen (Quarz, Kalkspat) nachgewiesen von P. Pringsheim und B. Rosen [Zeitschr. f. Phys. 50, 741 (1928)], R. W. Wood [Phil. Mag. Ser. 7, 6, 729 (1928)] und von G. Landsberg und L. Mandelstam [Naturwiss. 16, 558 (1928)].

beide in Betracht kommenden Zustände, hier die Zustände k und l , im Atom angeregt seien. Wir haben diese wahrscheinlich zu spezielle und bildhafte Annahme vermieden und uns damit begnügt, die Dispersions-Theorie formal zu verallgemeinern, indem wir (wie früher bei der Frequenz-Bedingung) die aus beiden Zuständen zusammengesetzte „Dichte-Matrix“ $\rho_{kl} = u_k u_l^*$ betrachteten.

Ebenso werden wir vorgehen, wenn wir Aussagen über die Intensität der Smekalschen Sprünge machen wollen. Wir werden zu dem Ende die „Momenten-Matrix“ M_{kl} wie in Gl. (19) von Kap. I, § 5 zu betrachten haben. Die Formeln führen wir nur so weit aus, als wir sie später für die Theorie des Compton-Effektes brauchen. Mit Rücksicht darauf werden wir A_j^+ und A_j^- in Gl. (9) unterscheiden; A_j^+ soll zu w_+ , also zum oberen (negativen) Vorzeichen des Exponenten in (9) gehören, A_j^- zum unterem. Ferner wollen wir der Allgemeinheit wegen und wegen der Anwendung auf den Compton-Effekt ψ weiterhin als komplex voraussetzen. Die A sind doppelt zu indizieren, wie in den Gln. (17) bis (20), und zwar als A_{jk} oder A_{jl} , je nachdem sie [vgl. Gl. (9)] zu $\partial \psi_k / \partial y$ oder $\partial \psi_l / \partial y$ gehören.

Wir bilden zunächst die Faktoren der Exponentialgrößen (30) in dem Ausdruck (29) von $u_k u_l^*$ und erhalten dafür, ähnlich wie in den Gln. (12) und (12a), bzw.:

$$(31) \quad \frac{h i}{4 \pi c m} a \sum_{\pm}^{\pm}, \quad \sum_{\pm}^{\pm} = \sum_j \left(\frac{A_{j l}^{\mp *} \psi_k \psi_j^*}{E_l - E_j \mp h \nu} - \frac{A_{j k}^{\pm} \psi_l^* \psi_j}{E_k - E_j \pm h \nu} \right).$$

Zur „Momenten-Matrix“ M_{kl} übergehend, haben wir das Moment der „elektrischen Dichte“ $e u_k u_l^*$ nach einer beliebigen Koordinatenrichtung q zu bilden, also entsprechend Gl. (19) in Kap. I, § 5:

$$(32) \quad M_{kl} = e \int q u_k u_l^* d\tau.$$

Die Integration nach $d\tau$ über den Koordinatenraum ist nur an dem Zähler der Summen \sum_{\pm}^{\pm} auszuführen, da die Nenner sowie der Faktor vor \sum_{\pm}^{\pm} in (31) konstant sind.

Hier ist aber noch eine Korrektur anzubringen. Wenn wir bei der einfallenden Welle den Faktor $e^{2 \pi i x / l}$, d. h. die Phasen-Änderung innerhalb des Atoms berücksichtigen, so ist es konsequent, auch bei Berechnung der Ausstrahlung einen entsprechenden Phasen-Faktor mitzunehmen, also das Moment der Dichteverteilung nicht für den gleichen Zeitpunkt, sondern „re-tardiert“ zu bilden. Die Ausstrahlung erfolgt bei den Smekalschen

Sprüngen in der Schwingungszahl $\nu^* = \nu \mp \nu_k t$. Die zugehörige Wellenlänge wollen wir l^* nennen (wobei diese Bezeichnung natürlich nichts mit der früheren Bezeichnung des konjugiert Komplexen zu tun hat); es gilt ersichtlich

$$l^* : l = \nu : \nu^* \quad \text{und} \quad l^* \nu^* = c.$$

Die in Frage kommende Richtung der Ausstrahlung sei durch s angedeutet, derart, daß s den Lichtweg der ausgestrahlten Welle vom Mittelpunkt des Atoms aus bedeutet. Dann besteht die Retardierung darin, daß wir bei der Momentenbildung die Dichte an verschiedenen Orten nicht bei gleichem t , sondern bei gleichem $t - s/c$ oder, was dasselbe ist, bei gleichem $\nu^* t - s/l^*$ aufsummieren. Daraus folgt, daß bei der Momenten-Bildung in (32) rechterhand unter dem Integral der Faktor

$$(33) \quad e^{2\pi i \frac{s}{l^*}}$$

hinzutritt. Bei der Integration über $d\tau$ im Zähler von (31) erscheinen daraufhin statt der früheren q_{kj} die modifizierten oder „retardierten“ Koordinaten-Matrix-Elemente

$$(34) \quad Q_{kj} = \int q e^{2\pi i \frac{s}{l^*}} \psi_k \psi_j^* d\tau.$$

Damit gehen unsere Summen \sum^\pm aus (31) über in

$$(35) \quad S^\pm = \sum_j \left(\frac{A_{jl}^+ Q_{kj}}{E_l - E_j \mp h\nu} - \frac{A_{jk}^\pm Q_{lj}^*}{E_k - E_j \pm h\nu} \right).$$

Infolgedessen erhalten wir als Ausdruck für die Momenten-Matrix aus (32)

$$(36) \quad M_{kl} = \frac{h i}{4 \pi c} \frac{e^2}{m} a (S^+ e^{2\pi i (\nu - \nu_k) t} + S^- e^{-2\pi i (\nu + \nu_k) t}).$$

Diesen Ausdruck von M haben wir zu benutzen, wenn wir später die ausgestrahlte Intensität beim Compton - Effekt berechnen werden.

§ 4.

Photo-Effekt.

In Kap. 1, § 6 haben wir den licht-elektrischen Effekt als unmittelbarste Äußerung der extremen Quantentheorie hingestellt und haben die Einsteinsche licht-elektrische Gleichung im Sinne

der Lichtquanten interpretiert. Es schien zunächst so, als ob auch die Wellenmechanik an diesem Sachverhalt nichts ändern könne. Das war nicht richtig: Der Photo-Effekt fügt sich in das Begriffsschema der Wellenmechanik ein; sogar die Richtungsverteilung der Photo-Elektronen läßt sich auf wellenmechanischem Wege erstmalig berechnen¹⁾. Freilich: das Einsteinsche Gesetz wird, ebenso wie die damit zusammenhängende Bohrsche Frequenzbedingung, nicht eigentlich abgeleitet, sondern in die Grundannahmen der Wellenmechanik hineingesteckt (vgl. Kap. I, § 5, S. 54).

Die wellenmechanische Theorie des Photo-Effekts schließt eng an den vorigen § an. Es ist nur nötig, die Aufmerksamkeit statt auf das Linien-Spektrum auf das kontinuierliche Spektrum zu richten und auf dieses die Methoden der Störungsrechnung anzuwenden. Wir wollen bei dieser Gelegenheit nachtragen, daß wir auch in die Formeln des vorigen § die Frequenzen des kontinuierlichen Spektrums eingeschlossen zu denken haben, daß also (vgl. den Schluß von § 1 A) der Summation über das diskrete eine Integration über das kontinuierliche Spektrum hinzuzufügen ist, genau so, wie es jetzt geschehen wird.

A. Störung im kontinuierlichen Spektrum.

Wir behandeln nicht die gewöhnliche Anordnung des Photo-Effektes, bei der kurzwelliges Licht auf eine Metall-Oberfläche fällt und die freien Elektronen des Metalls zur Emission bringt, sondern den Photo-Effekt im einzelnen Atom, insbesondere im Wasserstoff-Atom, wobei also das Licht auf ein gebundenes Elektron wirkt. Dieses Problem ist theoretisch besser definiert als das des gewöhnlichen Photo-Effekts und auch experimentell mit modernen Methoden (Wilson-Kammer) weitgehend geklärt.

Die auffallende Lichtwelle beschreiben wir wie in § 3 durch den Ansatz (1, 1a) und durch Fig. 16. Der durch sie gestörte Zustand des Atoms wird durch Gl. (11) daselbst gegeben. Während wir aber früher nur die Summe über die diskreten Eigenwerte hingeschrieben haben, wollen wir jetzt nur das Integral über das kontinuierliche Eigenwertspektrum zum Ausdruck bringen und die

¹⁾ G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 40, 574 (1926); 41, 828 (1927); G. Beck, ebenda 41, 443 (1927). Wir werden, besonders bei der Behandlung der kurzwelligen Strahlung, über die Ergebnisse dieser Autoren hinausgehen.

hinzutretende Summe durch ... andeuten. Der Eigenwert-Parameter des kontinuierlichen Spektrums sei E' , die Eigenfunktion $\psi(E')$. E_k und ψ_k mögen wie früher den ursprünglichen Zustand, also insbesondere den Grundzustand des Atoms charakterisieren. Die genannte Gl. (11) lautet dann:

$$(1) \quad u = \psi_k e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t} + \dots - \frac{h i}{4 \pi c m} a \{I + II\},$$

$$I = \int \frac{A(E') \psi(E') dE'}{E_k - E' + h\nu} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k + h\nu) t},$$

$$II = \int \frac{A(E') \psi(E') dE'}{E_k - E' - h\nu} e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k - h\nu) t}.$$

Die Stelle des früheren A_j ist jetzt vertreten durch die Größe $A(E') dE'$. Ihre Definition lautet entsprechend Gl. (9) in § 3:

$$(2) \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial y} e^{\mp 2\pi i \frac{x}{\lambda}} = \dots + \int A(E') \psi(E') dE'.$$

Links haben wir für die Wellenlänge des einfallenden Lichtes λ geschrieben statt des früheren l , da wir l im folgenden als Quantenzahl brauchen werden.

Das Integral rechts in dieser und den vorhergehenden Gleichungen ist über den Bereich $E' = E_0 = mc^2$ bis $E' = \infty$ zu erstrecken. Die untere Grenze $E' = E_0$ entspricht in der Normierung von Kap. I, § 7 dem Werte $E' = 0$ oder, nach der Bahn-Vorstellung, der unendlichen Entfernung des Elektrons vom Atom, so daß $E' > E_0$ gleichbedeutend ist mit der Bedingung in § 7: $E > 0$ für das kontinuierliche Spektrum. (Die ... in (2) bedeuten, daß wie bei der Darstellung jeder Funktion durch Eigenfunktionen die diskreten und die kontinuierlichen Eigenwerte zu berücksichtigen sind, daß wir aber nur die kontinuierlichen hingeschrieben haben.)

Wir betrachten nun ein einzelnes Element des Integrals I (auf II werden wir später zurückkommen) und spalten es in drei Faktoren:

$$(3) \quad a) \frac{A(E') dE'}{E_k - E' + h\nu}, \quad b) \psi(E'), \quad c) e^{\frac{2\pi i}{h} (E_k + h\nu) t}.$$

a) ist konstant, d. h. unabhängig von den Raum- und Zeit-Koordinaten und nur abhängig von den Quantenzahlen, b) bedeutet eine Raumverteilung der Eigenschwingung, c) ihre Zeit-Abhängigkeit.

Es handle sich zunächst um b). Die Eigenfunktionen des Wasserstoff-Atoms im Bereich des kontinuierlichen Spektrums haben wir in Kap. I, § 7 A b) studiert. Ihr radialer Bestandteil wurde asymptotisch dargestellt durch die dortige Gl. (24); dazu kommt der Winkelbestandteil aus der dortigen Gl. (2); im ganzen wird

$$(4) \quad \psi(E') = \frac{C}{r} e^{i(kr - \alpha)} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}.$$

Der radiale Bestandteil stellt eine Kugelwelle dar, die von $r=0$ ausstrahlt. So wie wir in Kap. I, § 1 die ebene de Broglie-Welle e^{ikx} als Darstellung für einen parallelen Elektronen-Strom aufgefaßt haben, so werden wir die Kugelwelle als Darstellung eines vom Atom divergierenden Elektronenstroms zu deuten haben. Der diese Deutung rechtfertigende charakteristische Unterschied gegenüber dem asymptotischen Verhalten der diskreten Eigenfunktionen besteht in folgendem: Die diskreten Eigenfunktionen ψ verschwinden im Unendlichen so stark, daß das über eine unendlich große Kugel genommene Integral $\int \psi^2 d\sigma$ verschwindet; für die kontinuierlichen Eigenfunktionen hat dagegen dieses Integral einen endlichen, im Zeitmittel von r unabhängigen Wert. Jene Eigenfunktionen zeigen daher im Unendlichen die Ladung Null an und entsprechen den früheren Ellipsen-Bahnen; diese weisen auf eine ins Unendliche austretende Ladung hin und entsprechen den klassischen Hyperbel-Bahnen. Wir haben also eine vom Atom ausgehende Elektronen-Emission, deren statistisches Verhalten durch die Wellenfunktion beschrieben wird. Dabei sind die verschiedenen Emissions-Richtungen nicht gleichberechtigt, sondern entsprechend der in (4) enthaltenen Abhängigkeit von ϑ und φ gegeneinander differenziert.

Sodann beschäftigen wir uns mit dem Zeitfaktor (c) in (3). Dieser zeigt uns (ebenso wie bei der ebenen de Broglie-Welle) in dem Faktor von $2\pi i t / h$ die Gesamt-Energie des emittierten Elektrons an. Sie ist also

$$E_k + h\nu.$$

Ziehen wir davon die Eigen-Energie $E_0 = m_0 c^2$ ab, die dem ruhenden Elektron entspricht, so behalten wir in

$$(5) \quad \varepsilon = E_k - E_0 + h\nu$$

die kinetische Energie des emittierten Elektrons übrig. $E_0 - E_k$ ist aber die energetisch gemessene Ionisierungs-Spannung J oder, was dasselbe ist, die Bindungs-Energie des Elektrons im Atomzustande E_k gegenüber dem Zustande seiner Befreiung aus dem Atom E_0 . Gl. (5) ist also identisch mit

$$(6) \quad \varepsilon = h\nu - J,$$

und dies ist genau die Einsteinsche licht-elektrische Gleichung. Sie ist hier, wenn auch nicht erklärt und verständlich gemacht, so doch aufs engste mit den Grundannahmen der Wellenmechanik verwoben. Eine gewisse Erklärung dagegen findet sie in der Vorstellung diskreter, im Licht enthaltener Energie-Elemente von der Größe $h\nu$, d. h. in der wohlbekannten Lichtquanten-Hypothese.

Bevor wir den Bestandteil a) und die Richtungs-Abhängigkeit der Photo-Elektronen studieren, wollen wir unsere bisherigen Betrachtungen ergänzend auf das Integral II ausdehnen. Der Bestandteil b) ist hier derselbe wie in I, aber der Bestandteil c) führt uns statt auf Gl. (5) auf:

$$\varepsilon = E_k - E_0 - h\nu.$$

Diese Größe ist negativ, kann also nicht als kinetische Energie gedeutet werden. Soviel sich gegenwärtig beurteilen läßt, ist daher die Rolle des Integrals II mehr eine analytische, durch die rechnerische Darstellung des Störungsvorganges bedingte, als eine physikalisch deutbare.

B. Die Richtungs-Abhängigkeit der Photo-Elektronen bei langwelligem Licht.

Diese Richtungs-Abhängigkeit wird allgemein durch den Faktor $P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$ gegeben. Sie umfaßt bei beliebigen Werten der Quantenzahlen l und m sehr mannigfache Möglichkeiten (Unterteilungen nach dem Winkel ϑ sowohl wie nach φ). Wir werden aber zeigen, daß diese Mannigfaltigkeit bei der in (9) anzugebenden Koordinaten-Wahl beschränkt wird durch den Faktor (3 a) auf die Quantenzahlen $l = 1$ und $m = 0$. Der Faktor (3 a) enthält die Größe $A(E')$, welche durch Gl. (2) bestimmt ist. Berücksichtigen wir zunächst nur langwelliges Licht (λ sehr groß gegen die Atom-Dimensionen), so können wir linkerhand in (2) den Exponential-Faktor gleich 1 setzen, wie wir auch im vorigen § getan haben. Die

Umkehrung von (2) liefert dann nach den allgemeinen Regeln für normierte Eigenfunktionen [vgl. hierzu im vorigen § die Umkehrung der Gl. (9), die wir in Gl. (22) daselbst gegeben haben]:

$$(7) \quad A(E') = \int \frac{\partial \psi_k}{\partial y} \psi_k^*(E') d\tau.$$

Hier ist die Integration über den ganzen Koordinaten-Raum zu erstrecken und es wird bei Benutzung von Polar-Koordinaten

$$(7a) \quad d\tau = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

ψ_k nehmen wir als Grundlösung für das Wasserstoff-Atom an, also

$$\psi_k = C e^{-Zr/a},$$

wobei C der Normierungsfaktor und a der Radius des ersten Bohrschen Kreises ist [vgl. die Tabelle von S. 84 und Gl. (30a) von S. 85; bei Wasserstoff ist $Z = 1$]. Daher

$$(8) \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial y} = -\frac{Z}{a} C e^{-Zr/a} \cdot \frac{y}{r}.$$

Unsere Polar-Koordinaten definieren wir so, daß sie die y -Achse (Richtung der elektrischen Kraft der Lichtwelle) zur Polarachse haben. Wir setzen also:

$$(9) \quad y = r \cos \vartheta, \quad x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad z = r \sin \vartheta \sin \varphi.$$

Dann wird $\partial \psi_k / \partial y$ proportional mit $\cos \vartheta = P_1(\cos \vartheta)$ und wir erhalten nach (4), (7), (7a) und (8):

$$(10) \quad A(E') = \dots \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi P_1(\cos \vartheta) P_l^m(\cos \vartheta) e^{-im\varphi}.$$

Hier deuten die ... den radialen Teil des Integrals an, der uns zunächst nicht interessiert. Aus (10) schließen wir sofort: $A(E')$ ist nur dann von Null verschieden, wenn gleichzeitig

$$(11) \quad m = 0 \text{ und } l = 1$$

ist. Die allgemeine Richtungs-Abhängigkeit $P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$ von $\psi(E')$ reduziert sich also auf

$$(12) \quad P_1(\cos \vartheta) = \cos \vartheta, \text{ unabhängig von } \varphi.$$

Als wahrscheinliche Anzahl der Photo-Elektronen für jede Richtung ϑ haben wir das Quadrat von ψ anzusehen (anders ausgedrückt: die in der Kugelwelle nach der betreffenden Richtung ausgestrahlte Intensität J). Diese Zahl bzw. Intensität ist also gegeben durch

$$(13) \quad J \sim \cos^2 \vartheta,$$

und wird durch Fig. 18 dargestellt. Nach der Bedeutung von ϑ haben wir uns natürlich Fig. 18 um die y -Achse gedreht und nach der Seite der negativen

y -Achse $\left(\frac{\pi}{2} \leq \vartheta \leq \pi\right)$ übertragen zu denken, so daß im Raume zwei birnenförmige symmetrische Rotationskörper entstehen.

Um den Schluß, der uns zu Gl. (11) führte, analytisch noch etwas bindender zu machen, sei folgendes bemerkt: So wie wir im vorigen § unter dem Summenzeichen z. B. in der Dispersionsformel eine Summation nach allen Quantenzahlen zu ver-

stehen hatten. so haben wir auch unter dem durch unser Integralzeichen angedeuteten Prozeß zu verstehen, daß wir alle Quantenzahlen zu berücksichtigen haben, und zwar durch Summation, soweit dieselben diskret, durch Integration, soweit sie kontinuierlich sind. Wir haben also nach den angularen Quantenzahlen l, m zu summieren und nur nach der radialen Quantenzahl oder der sie vertretenden Hauptquantenzahl bzw. Gesamt-Energie E' zu integrieren; das Integralzeichen in Gl. (1) bedeutet also ausführlich geschrieben:

$$(14) \quad \sum_l \sum_m \int dE'$$

und die Funktion $A(E')$ ist eigentlich zu ersetzen durch

$$A_{lm}(E').$$

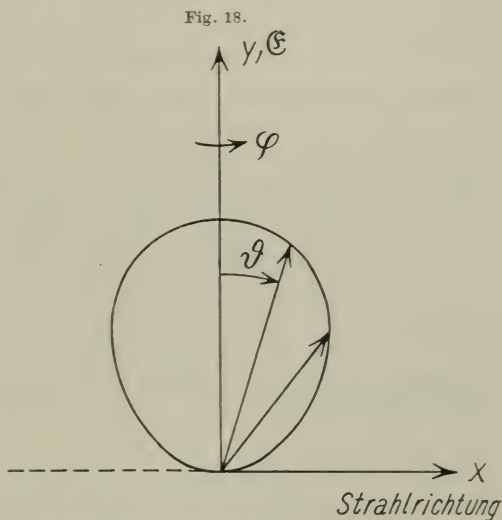


Photo-Emission bei langen Wellen. Die Intensität der Emission ist in einem Polardiagramm aufgetragen.

Was wir nun oben gezeigt haben, läuft darauf hinaus, daß von der doppelt unendlichen Summe (14) von Integralen nur ein einziges von Null verschieden ist, nämlich dasjenige, für welches $A_{lm} = A_{10}$ ist, während alle übrigen A_{lm} exakt verschwinden.

Beim Anblick der Fig. 18 drängt sich der Eindruck auf, daß die elektrische Kraft, indem sie durch schnell wechselnde Beanspruchung des Atoms das Photo-Elektron aus dem Atomverbände loslöst, ihm ihre eigene Richtung als Vorzugsrichtung aufprägt und daß die Abweichungen von dieser Vorzugsrichtung irgendwie im Anfangszustande des Elektrons begründet sein mögen. Es ist sehr bemerkenswert, daß die wellenmechanische Rechnung den so skizzierten kausalen Mechanismus nicht näher detailliert, sondern direkt auf den statistischen Endeffekt losgeht, der für den Vergleich mit der Beobachtung allein wesentlich ist. Während die Lichtquanten-Auffassung des Einsteinschen Gesetzes die kausale Seite des Vorgangs überzeugend zu fassen scheint, verzichtet die Wellenmechanik auf das Kausale, bringt dafür aber die statistische Seite zum vollkommenen Ausdruck. Auch darin zeigt sich das Statistische der wellenmechanischen Methode, daß sie, sogar beim Wasserstoff mit seinem einen Elektron, eine kontinuierliche Verteilungskurve liefert, die offenbar als Mittel über sehr viele Einzelfälle aufzufassen ist.

Wir wollen ergänzend und als Vorbereitung für den nächsten Abschnitt eine zweite Berechnung geben, bei der wir als Polarachse $\vartheta = 0$ nicht die Richtung der elektrischen Kraft (y -Achse), sondern die Strahlrichtung (x -Achse) nehmen, indem wir setzen (vgl. Fig. 19, S. 220):

$$(9a) \quad x = r \cos \vartheta; \quad y = r \sin \vartheta \cos \varphi; \quad z = r \sin \vartheta \sin \varphi.$$

Dann wird

$$(8a) \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial y} = -\frac{Z}{a} C e^{-Zr/a} \sin \vartheta \cos \varphi,$$

wofür wir nach Kap. I, § 2, Gl. (12) bei Unterdrückung des radialen Bestandteils setzen können

$$(8b) \quad \frac{\partial \psi_k}{\partial y} = \dots P_1^1(\cos \vartheta) \cos \varphi.$$

Gl. (10) geht dann über in

$$(10a) \quad A(E') = \dots \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi P_1^1(\cos \vartheta) \cos \varphi P_l^m(\cos \vartheta) e^{-im\varphi}.$$

Daraus folgt zunächst $|m| = 1$ und sodann $l = 1$, letzteres wegen der Orthogonalitäts-Bedingung der zugeordneten Kugelfunktionen, Kap. I, § 6, Gl. (24). Mithin reduziert sich jetzt $\psi(E')$ bezüglich seiner Winkelabhängigkeit auf $P_1^1(\cos \vartheta) e^{\pm i\varphi} = \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$ oder vielmehr auf

$$(12a) \quad \psi(E') = \sin \vartheta \cos \varphi,$$

da von den beiden in $e^{\pm i\varphi}$ zusammengefaßten Möglichkeiten $\cos \varphi$ und $\sin \varphi$, nur die erste zu einem von Null verschiedenen Werte von $A(E')$ führt, während die zweite wieder durch Verschwinden des Faktors A unterdrückt wird. Dementsprechend haben wir an Stelle von (13)

$$(13a) \quad J \sim \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi.$$

Die hierdurch gegebene Richtungsverteilung wird natürlich wieder durch Fig. 18 dargestellt; das Maximum liegt, entsprechend der jetzigen Lage der Polarachse, bei $\vartheta = \pi/2$, $\varphi = 0$, die Rotations-Symmetrie um die Richtung der elektrischen Kraft ist in der neuen Darstellung nicht so unmittelbar ersichtlich, wie in der alten. Daß aber beide Darstellungen identisch sind, sieht man unmittelbar in rechtwinkligen Koordinaten: Beide Ausdrücke (13) und (13a) bedeuten nach (9) und (9a)

$$J \sim \frac{y^2}{r^2}.$$

Hier sind y und r zunächst die Koordinaten des Aufpunktes, in dem die Intensität J beobachtet wird. Wir können sie aber auch auffassen als Koordinaten des Endpunktes von J in einem Polar-Diagramm, das uns, wie in Fig. 18, die Größe von J für jede Richtung durch den Radius-Vektor r darstellt. Die Gleichung dieses Polar-Diagramms lautet dann beidemal einfach

$$r^3 = y^2,$$

worin außer der Identität beider Darstellungen auch die Rotations-Symmetrie um die y -Achse enthalten ist.

Die Gesamtheit der Photo-Elektronen $J_{\vartheta} d\vartheta$, die in einen Kegel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ emittiert werden, ergibt sich aus (13a) durch Multiplikation mit $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ und Integration nach φ . Man erhält so

$$(13b) \quad J_{\vartheta} \sim \sin^3 \vartheta.$$

C. Einseitigkeit der Elektronen-Emission bei kurzwelligem Licht.

Der ganze Unterschied gegen vorher besteht darin, daß wir jetzt den Exponential-Faktor in (2) nicht vernachlässigen. Wir rechnen ihn mit dem oberen, negativen Vorzeichen, weil dieses zu

dem Integral I, Gl. (1), gehört und weil II kein direktes physikalisches Interesse hat, vgl. S. 211. Nach Analogie mit (7) wird dann

$$A(E') = \int \frac{\partial \psi_k}{\partial y} e^{-2\pi i \frac{x}{\lambda}} \psi^*(E') d\tau.$$

Wir benutzen bequemerweise die Polarkoordinaten (9a) und erhalten mit Rücksicht auf (4) und (8a)

$$(15) A(E') = -\frac{Z}{a} C c \int_0^{\infty} e^{-\frac{Zr}{a} + i(kr - \alpha)} r dr A_{lm},$$

$$(15a) A_{lm} = \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \vartheta \cos \varphi e^{-2\pi i \frac{r}{\lambda} \cos \vartheta} P_l^m(\cos \vartheta) e^{-im\varphi}.$$

Aus (15a) folgt zunächst mit Notwendigkeit $|m| = 1$, indem A für $m = 0$ und $|m| > 1$ verschwindet. A verschwindet aber auch für $|m| = 1$, wenn wir $e^{-i\varphi}$ durch $\sin \varphi$ ersetzen würden [vgl. das bei Gl. (12a) Gesagte]. Somit spezialisiert sich die allgemeine Darstellung (4) von $\psi(E')$ bezüglich ihrer Winkel-Abhängigkeit zunächst auf

$$(16) \quad \psi(E') = \dots P_l^1(\cos \vartheta) \cos \varphi,$$

und die Darstellung (15a) für A_{lm} geht über in

$$(16a) \quad A_{l1} = \pi \int_0^{\pi} \sin^2 \vartheta e^{-2\pi i \frac{r}{\lambda} \cos \vartheta} P_l^1(\cos \vartheta) d\vartheta.$$

Sodann entwickeln wir die Exponential-Funktion in (16a) und behalten nur das nullte und erste Glied der Potenzreihe bei, indem wir annehmen, daß λ immer noch groß ist gegen alle in Betracht kommenden Atom-Dimensionen r . Wir erhalten so

$$(17) \quad A_{l1} = \pi \int_0^{\pi} \sin^2 \vartheta \left(1 - \frac{2\pi ir}{\lambda} \cos \vartheta \right) P_l^1(\cos \vartheta) d\vartheta.$$

Das „nullte“ Glied stimmt naturgemäß überein mit dem Integral (10a), welches ja die Näherung für unendlich großes λ bedeutete, sofern wir darin $m = 1$ setzen und nach φ ausintegrieren. Daraus folgt wie bei (10a), daß dieses Glied nur für $l = 1$ von Null verschieden ist. Wir bezeichnen seinen Wert für $l = 1$ mit A_0 :

$$(17a) \quad A_0 = \pi \int_0^{\pi} \sin^3 \vartheta d\vartheta = \pi \int_{-1}^{+1} (1 - x^2) dx = \frac{4}{3} \pi.$$

Im zweiten Gliede von (17) führen wir die Abkürzung A_1 ein, indem wir schreiben:

$$(17b) \quad A_1 = \pi \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \cos \vartheta P_l^1(\cos \vartheta) d\vartheta.$$

Wir berechnen A_1 , indem wir die Darstellung von P_l^m , Gl. (12) auf S. 14, benutzen:

$$(17c) \quad A_1 = \pi \int_0^\pi \sin^3 \vartheta \cos \vartheta \frac{dP_l(\cos \vartheta)}{d \cos \vartheta} d\vartheta = \pi \int_{-1}^{+1} x(1-x^2) \frac{dP_l(x)}{dx} dx$$

oder nach einmaliger partieller Integration:

$$A_1 = \pi \int_{-1}^{+1} (3x^2 - 1) P_l(x) dx.$$

Der erste Faktor unter dem Integralzeichen ist aber nach Fig. 1, S. 15, gleich $2 P_2(x)$. Also

$$A_1 = 2\pi \int_{-1}^{+1} P_2(x) P_l(x) dx.$$

Daraus schließen wir: A_1 ist von Null verschieden nur für $l = 2$ und wird in diesem Falle nach Gl. (30) von S. 64 gleich

$$2\pi \cdot \frac{2}{2l+1} = \frac{4\pi}{5}.$$

Wir fassen zusammen: Die in (14) angedeutete Summe reduziert sich bei unserer Wahl des Polarkoordinaten-Systems und bei Vernachlässigung höherer Potenzen von r/λ auf zwei Glieder. Für das eine ist $m = 1$ und $l = 1$; für das andere $m = 1$ und $l = 2$:

1. $m = 1$, $l = 1$. Nach (15) ist

$$A(E') = -\frac{Z}{a} Cc \cdot K_1 A_{11}, \quad K_1 = \int_0^\infty e^{-\frac{Zr}{a} + i(kr-a)} r dr$$

und nach (16)

$$\psi(E') = \dots P_1^1(\cos \vartheta) \cos \varphi.$$

2. $m = 1$, $l = 2$. Nach (15) gilt jetzt

$$A(E') = \frac{2\pi i Z}{\lambda} \frac{Z}{a} Cc K_2 A_{21}; \quad K_2 = \int_0^\infty e^{-\frac{Zr}{a} + i(kr-a)} r^2 dr$$

und nach (16)

$$\psi(E') = \dots P_2^1(\cos \vartheta) \cos \varphi.$$

Die hier vorkommenden Koeffizienten A_{11} und A_{21} sind ersichtlich mit den Abkürzungen A_0, A_1 aus Gl. (17 a, b) identisch. Indem wir ihre Zahlenwerte und die Ausdrücke P_1^1 und P_2^1 einsetzen, erhalten wir für die in (14) angedeutete Summe bezüglich ihrer Winkelabhängigkeit

$$(18) \quad \sum \sum A(E') \psi(E') = \dots \left\{ 1 - \frac{18 \pi i K_2}{5 \lambda K_1} \cos \vartheta \right\} \sin \vartheta \cos \varphi.$$

Dabei haben wir den konstanten Faktor des ersten Gliedes vor die Klammer gezogen und mit dem nicht hingeschriebenen radialen Teil vereinigt. Hier läßt sich noch das Integral K_2 durch partielle Integration auf K_1 zurückführen. Es ist nämlich, wie man sofort nachrechnet:

$$K_2 = \frac{-2}{ik - Z/a} K_1.$$

Tragen wir dies ein und nennen wir die linke Seite von (18) Ψ , so haben wir

$$\begin{aligned} \Psi &\sim \left\{ 1 + \frac{36 \pi}{5 \lambda} \frac{1}{k + iZ/a} \cos \vartheta \right\} \sin \vartheta \cos \varphi \\ &= \left\{ 1 + \frac{36 \pi}{5 \lambda} \frac{k - iZ/a}{k^2 + Z^2/a^2} \cos \vartheta \right\} \sin \vartheta \cos \varphi. \end{aligned}$$

Das Quadrat des absoluten Betrages von Ψ tritt jetzt an die Stelle des früheren J , Gl. (13) oder (13a), und mißt die Richtungsverteilung der Photo-Elektronen. Bei konsequenter Vernachlässigung von λ^{-2} erhält man

$$(19) \quad J = |\Psi|^2 \sim \left\{ 1 + \frac{36}{5} \frac{2 \pi}{\lambda} \frac{k \cos \vartheta}{k^2 + Z^2/a^2} \right\} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi.$$

Die Abhängigkeit vom Azimut φ ist natürlich aus Symmetriegründen dieselbe geblieben wie früher, aber die Abhängigkeit von ϑ hat sich geändert.

Wir werden zeigen, daß zufolge (19) die Elektronen-Emission vorzugsweise nach vorn erfolgt, d. h. daß die Elektronenverteilung sich im Sinne der Strahlrichtung vorneigt. Zu dem Zwecke be-

rechnen wir den Öffnungswinkel des „Halbierungskegels“, d. h. desjenigen Kegels, der die Hälfte aller emittierten Elektronen in sich faßt. Der ϑ -Wert des Halbierungskegels heiße θ , dann gilt:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\theta} J \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \int_0^{2\pi} \int_{\theta}^{\pi} J \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Die Integration nach φ gibt auf beiden Seiten den gleichen konstanten Faktor, den wir weglassen können, diejenige nach ϑ lautet:

$$\int_0^{\theta} \left(1 + \frac{36}{5} \frac{2\pi}{\lambda} \frac{k \cos \vartheta}{k^2 + Z^2/a^2}\right) \sin^3 \vartheta d\vartheta = \int_{\theta}^{\pi} \left(1 + \frac{36}{5} \frac{2\pi}{\lambda} \frac{k \cos \vartheta}{k^2 + Z^2/a^2}\right) \sin^3 \vartheta d\vartheta.$$

Wir setzen $x = \cos \vartheta$, $x_1 = \cos \theta$ und

$$(20) \quad \frac{36}{5} \frac{2\pi}{\lambda} \frac{k}{k^2 + Z^2/a^2} = x.$$

θ liegt nahe an $\pi/2$, denn bei unseren Voraussetzungen (die Wellenlänge λ des auffallenden Lichtes sollte immer noch so groß sein, daß höhere Potenzen von r/λ als die erste gestrichen werden konnten) wird die Verteilung derjenigen bei langwelligem Licht, die zu $\vartheta = \pi/2$ symmetrisch war, noch sehr ähnlich sein; x_1 wird deshalb klein gegen 1. Wir erhalten nach Ausführung der Integration, wenn wir alle höheren Potenzen von x_1 streichen:

$$x_1 = \frac{x}{4}.$$

Setzen wir noch

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \vartheta_0,$$

dann wird in unserer Näherung $x_1 = \cos \theta = \vartheta_0$;

$$(21) \quad \vartheta_0 = \frac{x}{4} = \frac{9}{5} \frac{2\pi}{\lambda} \frac{k}{k^2 + Z^2/a^2}$$

gibt also die Abweichung der Öffnung des Halbierungskegels vom Wert $\pi/2$. Da ϑ_0 positiv ist, gehen die Elektronen vorzugsweise nach vorne, wie wir behauptet hatten.

Auch die Lage des Maximums der Photo-Emission hat sich geändert, dieses ist ebenfalls gegen $\pi/2$ nach vorne verschoben. Wir berechnen es nach (19) und (20) aus der Gleichung:

$$0 = \frac{d}{d\vartheta} \sin^2 \vartheta \{1 + \kappa \cos \vartheta\} = 2 \sin \vartheta \left(\cos \vartheta + \kappa \cos^2 \vartheta - \frac{\kappa}{2} \sin^2 \vartheta \right).$$

In der letzten Klammer dürfen wir die mit der kleinen Größe κ multiplizierten Glieder dadurch vereinfachen, daß wir in ihnen die erste Näherung $\vartheta = \pi/2$ einsetzen. Diese Klammer liefert dann für den Ort des Maximums:

$$(22) \quad \begin{cases} \cos \vartheta = \frac{\kappa}{2} > 0, \\ \vartheta = \vartheta_{\max} \\ = \frac{\pi}{2} - \frac{\kappa}{2}. \end{cases}$$

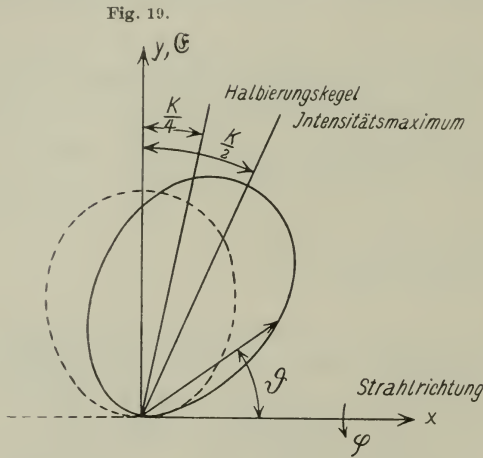


Photo-Emission bei kurzen Wellen (Röntgenstrahlen). Stärkere Ausstrahlung nach vorn als nach rückwärts.

Das Maximum hat sich also ebenfalls nach vorn, und zwar doppelt so stark als der Halbirungskegel verschoben (vgl. Fig. 19).

Auf Grund dieser Lage von ϑ_{\max} läßt sich das Verteilungsgesetz (19) für die Nähe des Maximums einfacher folgendermaßen schreiben:

$$(23) \quad J = \sin^2 \left(\vartheta + \frac{\kappa}{2} \right) \cos^2 \varphi.$$

Denn aus (23) folgt durch Entwicklung nach κ

$$J = \left(\sin \vartheta + \frac{\kappa}{2} \cos \vartheta \right)^2 \cos^2 \varphi = (1 + \kappa \operatorname{ctg} \vartheta) \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi$$

und dies ist für die Umgebung des Maximums ($\sin \vartheta \sim 1$, $\operatorname{ctg} \vartheta \sim \cos \vartheta$) mit (19) identisch. Gl. (23) läßt folgende Deutung zu: Die Verteilung der Photo-Elektronen bei kurzwelligem Licht um das verschobene Maximum $\vartheta = \pi/2 - \kappa/2$, ist

in der Umgebung desselben die gleiche wie die Verteilung bei langwelligem Licht um das unverschobene Maximum $\vartheta = \pi/2$.

Wir wollen auch die Verschiebung des Halbierungskegels Gl. (21) auf eine einfachere Form bringen.

Die Bedeutung von k^2 war nach Kap. I, § 7, Gl. (24 a), (19) und (3a):

$$(24) \quad k^2 = \frac{1}{r_0^2} = \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E' - E_0).$$

Hier haben wir für die früher mit E bezeichnete Energie ($E > 0$ im kontinuierlichen Spektrum) entsprechend der jetzigen Bezeichnung und Normierung $E' - E_0$ geschrieben. Unser Wert (24) hängt also von der Stelle des kontinuierlichen Spektrums ab, die wir gerade betrachten. Nun ist durch den Resonanznenner im Integral I, Gl. (1), die Stelle $E' = E_k + h\nu$ hervorgehoben; diese Stelle wird in besonderem Maße zur Elektronen-Emission beitragen. Setzen wir ihr E' in (24) ein und beachten Gl. (5), in der $\varepsilon = mv^2/2$ die kinetische Energie des emittierten Elektrons bedeutete, so ergibt (24) einfach

$$(25) \quad k = \frac{2 \pi m}{h} v.$$

(Hierfür können wir, nebenbei bemerkt, auch schreiben

$$k = \frac{2 \pi}{\lambda_v},$$

wo λ_v die zu v gehörende de Brogliesche Wellenlänge bedeutet.) Andererseits berechnen wir den Nenner in (21), nämlich $k^2 + Z^2/a^2$. Setzen wir für k^2 den Wert (24) und für E' den Wert $E_k + h\nu$ ein, so wird

$$k^2 + \frac{Z^2}{a^2} = \frac{8 \pi^2 m v}{h} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E_k - E_0) + \frac{Z^2}{a^2}.$$

Rechterhand heben sich aber die beiden letzten Glieder gegenseitig auf, denn es ist

$$a = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2}, \quad \frac{Z^2}{a^2} = \frac{8 \pi^2 m}{h^2} R h Z^2$$

und für den Grundzustand des Wasserstoff-Atoms von der Kernladung Z

$$E_k - E_0 = - R h Z^2 \quad (R = \text{Rydberg-Konstante}).$$

Mithin bleibt

$$(26) \quad k^2 + \frac{Z^2}{a^2} = \frac{8 \pi^2 m v}{h}.$$

Setzen wir (25) und (26) in (21) ein, so folgt

$$(27) \quad \frac{\alpha}{4} = \frac{9}{5} \frac{v}{2\lambda v} = \frac{9}{10} \cdot \frac{v}{c}.$$

Es liegt nahe, diesen Wert in Zusammenhang zu bringen mit dem Impuls des Lichtquants, welches zur Emission des Elektrons geführt hat. Dieser Impuls ist $h\nu/c$ und hat die Richtung des Strahles. Der Impuls des Elektrons ist mv und hat, abgesehen von der Ablenkung durch den Lichtquantenimpuls, die Vorzugsrichtung senkrecht zum Strahl. Die Ablenkung beträgt also:

$$(28) \quad \frac{h\nu}{c} / mv.$$

Setzen wir hier nach dem Einsteinschen Gesetz, aber unter Vernachlässigung der Ionisierungs-Spannung J ,

$$h\nu = \frac{m}{2} v^2,$$

so wird (28) mit (27) identisch, bis auf den Faktor $9/5$, auf den wir unten zurückkommen werden.

Indem wir soeben von dem Impuls des Lichtquants sprachen, haben wir den statistischen Boden der Wellenmechanik verlassen und uns auf den schon beim Einsteinschen Gesetz betretenen kausalen Boden der Lichtquanten-Hypothese begeben. Statt den Impuls des Lichtquants können wir natürlich auch, mehr phänomenologisch, den Strahlungsdruck des Lichtes als Grund für die Vorwärts-Ablenkung der Photo-Elektronen ansehen, der ja nur eine Umschreibung des Lichtquanten-Impulses bedeutet.

Gegenüber den psychologischen Vorzügen der kausalen Auffassung hat die statistisch-wellenmechanische Behandlung den auch hier wieder zu betonenden praktischen Vorzug, daß sie uns über die Intensitätsfragen aufklärt. Wir haben dies gesehen, indem wir die relative Verteilung der Photo-Elektronen berechnet haben. Aber wir können weiter gehen und nach der Gesamtzahl der Photo-Elektronen, nach dem Absolut-Wert der Photo-Emission fragen. Dadurch würden wir zu einer rationellen Theorie des Absorptions-Koeffizienten von Licht- und Röntgen-Strahlung geführt werden, wobei es sich im Falle der Röntgenstrahlung nicht um einen Absorptions-Koeffizienten, sondern um eine Serie von solchen Koeffizienten für die Absorptionsvorgänge in der K -Schale,

in den drei L -Schalen usw. handeln würde. Wentzel hat l. c. diese Theorie skizziert. Es ist nur nötig, in den Formeln (1) dieses § die Integration nach E' auszuführen. Wir müssen hier darauf verzichten und bemerken nur noch, daß diese Theorie außer für das Verständnis der Licht- und Röntgen-Phänomene auch entscheidend ist für die Erkenntnis des inneren Aufbaus der Sterne (Eddington).

D. Vergleich mit der Erfahrung.

Wir sprechen zunächst von dem allgemeinen Charakter der Geschwindigkeits-Verteilung, den wir unter B studiert haben, und gehen dann etwas näher ein auf die Einseitigkeit der Verteilung, die unter C abgeleitet wurde. Sichere Erfahrungen lassen sich nur bei hinreichend kurzwelligem Licht, also bei Röntgenstrahlen, gewinnen.

Gl. (13) bzw. (13a) bezieht sich auf polarisierte Strahlen. Die Anfangsrichtung der Photo-Elektronen, die von polarisierten Röntgenstrahlen ausgelöst werden, ist zuerst an Hand einer Anzahl von stereoskopischen Nebelkammeraufnahmen von F. W. Bubb¹⁾ studiert worden; planmäßige Untersuchungen der Richtungsverteilung unter verschiedenen Versuchsbedingungen sind dann auf Grund einer erheblich größeren Zahl von Einzelmessungen von F. Kirchner²⁾ durchgeführt worden. Schon die Versuche von F. W. Bubb zeigten, daß die Richtung des elektrischen Vektors eine deutlich ausgeprägte Vorzugsrichtung für die Photo-Emission darstellt — in qualitativer Übereinstimmung mit den allgemeinen Überlegungen auf S. 214. In quantitativer Hinsicht lieferten freilich die Messungen von Bubb ebenso wie die ersten Messungen von Kirchner zunächst eine erheblich stärkere Konzentration in der Richtung des elektrischen Vektors, als dem Verteilungsgesetz (13) entspricht (nämlich etwa $J \sim \cos^3 \vartheta$); nach Ausschaltung subjektiver Fehler bei der Ausmessung ergab sich aber eine Richtungsverteilung, die innerhalb der Fehlergrenzen der statistischen Methode in Übereinstimmung steht mit dem $\cos^2 \vartheta$ -Gesetz der Gl. (13)³⁾. Im Einklang mit der Gl. (19) steht auch das experimentelle Resultat, daß die Form der „azimutalen“ Verteilungskurve (Winkel φ) unabhängig

¹⁾ F. W. Bubb, Phys. Rev. **23**, 137 (1924).

²⁾ F. Kirchner, Ann. d. Phys. **83**, 521 (1927).

³⁾ Experimentell wurde allerdings nicht der Winkel ϑ bestimmt, sondern seine Projektion auf die yz -Ebene, d. h. der Winkel φ von Gl. (13a) und (19).

ist von der Wellenlänge im Bereiche von $\lambda = 0,3$ bis $0,8 \text{ \AA.-E.}$ und von der Ionisierungsarbeit im Bereiche von $J = 300$ bis 3000 Volt.

In gleicher Weise hat sich übrigens auch bei den Untersuchungen an unpolarisierten Röntgenstrahlen von P. Auger¹⁾ die Form der „longitudinalen“ Verteilungskurve (Winkel ϑ) als unabhängig von Wellenlänge ($\lambda = 0,16$ bis $0,8 \text{ \AA.-E.}$) und Ionisierungsarbeit ($J = 300$ bis 35000 Volt) erwiesen. Bei unpolarisierten Strahlen ist naturgemäß der Emissionswinkel ϑ stets von der Strahlrichtung aus zu messen, entsprechend der Bezeichnungsweise von Gl. (13a) und (13b). Das $\sin^2 \vartheta$ -Gesetz für J_0 , das in Gl. (13b) zunächst für polarisierte Strahlen abgeleitet wurde, das aber ersichtlich für unpolarisierte Strahlen ebenso wie für polarisierte gilt, wurde von P. Auger an unpolarisierten Strahlen experimentell festgestellt.

Die Tatsache, daß der Schwerpunkt der Photo-Emission mit abnehmender Wellenlänge immer mehr „nach vorn“ rückt, ist schon früher Gegenstand einer ganzen Reihe von elektrometrischen Messungen gewesen. Quantitativ konnte aber das Voreilen des Maximums erst in neuerer Zeit sichergestellt werden mit denjenigen Methoden, die die Registrierung des Elementarprozesses gestatten: mit dem Geigerschen Spitzenzähler²⁾ einerseits und mit der Wilsonschen Nebelkammer¹⁾ andererseits.

Nach Gl. (21) bzw. (27) sollte der Halbierungs-Kegel in erster Näherung nach vorn verschoben sein proportional mit derjenigen Geschwindigkeit v , mit der das Elektron das Atom verläßt. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Ergebnis des Experiments, daß das Maximum um so mehr nach vorn wandert, je kleiner die Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist, und andererseits, daß es um so weniger nach vorn wandert, je größer die am Atom zu leistende Ionisierungsarbeit ist (Bothe, Auger). Auch quantitativ gibt Gl. (21) die richtige Größenordnung für die Lage des Halbierungskegels, wie aus der Fig. 20 hervorgeht. Diese stellt nach den Messungen

verschiedener Autoren den Voreilwinkel $\frac{\pi}{2} - \vartheta_0$ als Funktion der Geschwindigkeit dar, mit der die Elektronen jeweils das bestrahlte Atom verlassen haben; die ausgezogene Gerade entspricht dem durch Gl. (21) gegebenen theoretischen Resultat. Die gemessenen Winkel liegen zwar fast alle etwas unterhalb dieser Geraden. Aber Williams³⁾

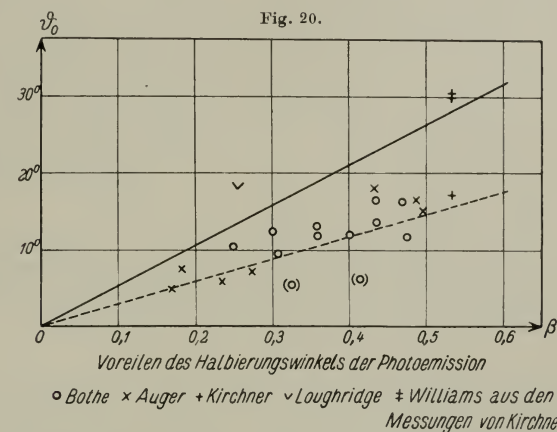
¹⁾ P. Auger, Journ. d. Phys. 8, 85—112 (1927).

²⁾ W. Bothe, Zeitschr. f. Phys. 26, 59 (1924).

³⁾ E. F. Williams, Nature 121, 134 (1928).

glaubt zeigen zu können, daß die bisherigen Messungen nach oben hin zu korrigieren seien (vgl. den von Kirehner gegebenen Punkt + und die Korrektion desselben \neq nach Williams). Wir möchten daher annehmen, daß unser Zahlenfaktor $9/5$, um den die wellenmechanische Rechnung von der anschaulichen Interpretation durch den Strahlungsdruck abweicht, real ist. Die punktierte Gerade entspricht der letzteren, physikalisch scheinbar näher liegenden Interpretation.

In Übereinstimmung mit der theoretischen Aussage von Gl. (23) ist schließlich auch die von Auger besonders hervorgehobene



Ausgezogene Gerade: Wellenmechanische Berechnung.
Punktierte Gerade: Erwartung nach der elementaren Auffassung (Strahlungsdruck).

experimentelle Feststellung, daß die Form der Verteilung um das Maximum unabhängig ist von der Lage des Maximums und von der Größe der Ionisierungsarbeit. Nicht von der Theorie erfaßt werden dagegen die von einigen Autoren gelegentlich gefundenen Nebenmaxima der longitudinalen Verteilungskurve; diese scheinen aber vorderhand auch experimentell nicht einwandfrei zu sein.

Unsere Rechnung unter C war nur eine erste Näherung, da wir ja die Entwicklung der Exponentialfunktion in (16a) mit der ersten Potenz von r/λ abgebrochen haben. Dies ist bei harten Röntgenstrahlen strenggenommen nicht mehr zulässig, weil dann die Wellenlänge λ von derselben Größe wird wie der Radius der K-Schale des betreffenden Atoms. Bei γ -Strahlen wird die Potenz-Entwicklung überhaupt illusorisch; man ist dann auf eine exakte Integration der Exponential-Funktion angewiesen.

§ 5.

Beugung am einzelnen Hindernis, Probleme
des Zusammenstoßes zweier Teilchen.

Im Anschluß an die vorangehenden §§ würde es am nächsten liegen, mit den Störungsproblemen fortzufahren und zunächst den Compton-Effekt wellenmechanisch zu behandeln. Wir ziehen es aber vor, die weiteren Störungsprobleme zurückzuschieben und uns vorerst mit den einfacheren Beugungsproblemen zu beschäftigen. Wir werden bei dieser Gelegenheit auch die spätere Behandlung des Compton-Effektes in mathematischer Hinsicht vorbereiten.

Bei den Beugungsproblemen unterscheidet man in der Optik die Beugung am einzelnen Objekt (Spalt, Öffnung, Scheibe) und die Beugung an einem System regelmäßig angeordneter Objekte (Strichgitter, Kreuzgitter, Raumgitter). In diesem § beschäftigen wir uns mit dem einzelnen beugenden Objekt, das wir als Atom oder Kern bzw. als Molekül denken; die gebeugte Welle wird in A zunächst einen Strom von α -Teilchen bedeuten, in B und C einen Elektronenstrom. Im folgenden § gehen wir dann zu der Beugung von Elektronenwellen an einem regelmäßig angeordneten System von beugenden Objekten über.

A. Ablenkung der α -Strahlen durch Atomkerne.

Die Mikromechanik behauptet, Vorgänge, die man sonst mit den Mitteln der gewöhnlichen Mechanik behandelt, in verfeinertem Maße mit der Wellengleichung zu beherrschen. Ein charakteristisches Beispiel¹⁾ dafür liefern die in der Überschrift genannten Versuche, welche ja in den Händen von Rutherford erstmalig zur Aufstellung des Kernmodells geführt haben, also das Fundament der ganzen Atomphysik bilden.

Wir denken uns ein α -Teilchen (oder, im Sinne von Kap. I, § 8, besser einen Strom von α -Teilchen) aus der Richtung der negativen x -Achse einfallend. Dieser Vorgang wird nach Kap. I, § 1, Gl. (14) und (16), mikromechanisch beschrieben durch die Wellenfunktion

$$(1) \quad \psi_0 = e^{ikx}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{h}{Mv} = \frac{h}{\sqrt{2ME}}$$

¹⁾ G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. 40, 590 (1927). In allgemeinerem Zusammenhang M. Born, Göttinger Nachr. 1926, S. 146 und W. Elsasser, Zeitschr. f. Phys. 45, 522 (1927).

M ist die Masse des α -Teilchens, $E = Mv^2/2$ seine Energie und zugleich der Eigenwert unseres Problems. Da wir hier nur gewöhnliche Streuung ohne Energie-Übertragung auf das Atom, d. h. nur elastische Stöße betrachten wollen, wird E durch die vom Atom ausgehende Störung nicht geändert. Wir vereinfachen also unser Problem dadurch, daß wir seinen Eigenwert E von vornherein als bekannt ansehen.

Die Störungs-Ursache sei ein neutrales Atom mit Z -fach geladenem Kern im Punkte Null (Nullpunkt des Koordinaten-Systems); seine Z Elektronen denken wir uns — gegen alle Regeln des periodischen Systems — in der K -Schale vereinigt, und zwar ohne gegenseitige Beeinflussung. Die Wirkung dieser Elektronen nach außen wird dann wellenmechanisch dargestellt durch die Z -fache Elektronenwolke des Wasserstoffs im Grundzustande, d. h. durch dessen Ladungsdichte (vgl. Tabelle 1 von S. 84, $a =$ Radius des ersten Bohrschen Kreises):

$$(2) \quad \rho = \frac{eZ^3}{\pi a^3} e^{-2r\frac{Z}{a}}.$$

V sei die potentielle Energie zwischen dem α -Teilchen und dieser Elektronenwolke, einschließlich des Kerns. Wir berechnen V am einfachsten aus der elektrostatischen Differentialgleichung

$$(3) \quad \Delta V = 2e \cdot 4\pi\rho,$$

wo der Faktor $2e$ der Ladung des α -Teilchens Rechnung trägt. Als Grenzbedingungen sind bei der Integration von (3) zu berücksichtigen:

$$(3a) \quad \begin{cases} V = 0 & \text{für } r = \infty \text{ (neutrales Atom),} \\ V = \frac{2e^2Z}{r} & \text{„ } r = 0 \text{ (Z-fach geladener Kern).} \end{cases}$$

Da V ebenso wie ρ sphärische Symmetrie hat, wird

$$\Delta V = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rV).$$

Führen wir die vorübergehende Abkürzung ein $q = 2rZ/a$, so lautet (3):

$$\frac{d^2(qV)}{dq^2} = \frac{2e^2Z^2}{a} q e^{-q}.$$

Die Integration ergibt, wie man leicht verifiziert, und zwar mit Rücksicht auf (3a) eindeutig:

$$qV = \frac{4e^2Z^2}{a} \left(1 + \frac{q}{2}\right) e^{-q},$$

also

$$(4) \quad V = 2 e^2 Z \left(\frac{1}{r} + \frac{Z}{a} \right) e^{-2r \frac{Z}{a}}.$$

Im übrigen sei bemerkt, daß die besondere Form dieses Ausdrucks für das Folgende unwesentlich ist. Worauf es ankommt, ist einerseits das exponentielle Verschwinden für $r = \infty$, welches die Abschirmung der Kernladung durch die Elektronenwolke zum Ausdruck bringt, andererseits das Unendlichwerden für $r = 0$, welches der Wirkung des Z -fach geladenen Kernes entspricht. Beide Eigenschaften bleiben erhalten, wenn wir, anstatt die Elektronen in der K -Schale zu vereinigen, sie auf mehrere Schalen verteilen würden, oder auch, wenn wir mit Wentzel, l. c., den Addenden Z/a in (4) fortgelassen und V mehr phänomenologisch angesetzt hätten.

Die Wellengleichung des Gesamtsystems α -Teilchen + Atom lautet nun, wenn wir Zustand und Ort des Atoms als gegeben ansehen, also die betreffenden Freiheitsgrade nicht mitrechnen:

$$(5) \quad \Delta \psi + \frac{8 \pi^2 M}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0.$$

Wir behandeln V als Störungsglied und setzen ψ an in der Form

$$\psi = \psi_0 + \psi_1,$$

wobei wir das Produkt $V \psi_1$ vernachlässigen dürfen. Gl. (5) geht dann [vgl. die Erklärung von k in Gl. (1)] über in:

$$\Delta \psi_0 + k^2 \psi_0 + \Delta \psi_1 + k^2 \psi_1 - k^2 \frac{V}{E} \psi_0 = 0.$$

Da hier die beiden ersten Glieder für sich verschwinden, ergibt sich für ψ_1 die durch Hinzutreten der Störungsfunktion V inhomogen gewordene Differentialgleichung¹⁾:

$$(6) \quad \Delta \psi_1 + k^2 \psi_1 = k^2 \frac{V}{E} \psi_0.$$

Den Weg zur Integration zeigt der folgende Vergleich:

Potential-Theorie

$$\Delta \varphi = -4 \pi \rho,$$

$$\varphi = \int \frac{\rho}{r} d\tau.$$

Schwingungs-Theorie

$$\Delta \psi + k^2 \psi = -4 \pi \sigma,$$

$$\psi = \int \frac{\sigma}{r} e^{i k r} d\tau.$$

¹⁾ Ebenso findet man leicht für die Störung n -ter Ordnung ψ_n rekursiv

$$\Delta \psi_n + k^2 \psi_n = k^2 \frac{V}{E} \psi_{n-1}.$$

Die Integral-Darstellung für φ ist die wohlbekannte, dem Newtonschen Gesetz entsprechende; genau ebenso, nämlich aus dem Greenschen Satz, Gl. (14) in Kap. I, § 5, leitet man aber die Integraldarstellung für ψ ab, indem man als charakteristische Funktion statt $1/r$ (Lösung von $\Delta \varphi = 0$) benutzt e^{ikr}/r (Lösung der entsprechenden homogenen Gleichung $\Delta \psi + k^2 \psi = 0$). Auf (6) angewandt, erhalten wir:

$$(7) \quad \psi_P = -\frac{2\pi e^2 Z}{\lambda^2 E} \int \left(\frac{1}{r_Q} + \frac{Z}{a} \right) e^{-\frac{2Z}{a} r_Q + ikx_Q} \frac{e^{ikr_{PQ}}}{r_{PQ}} d\tau.$$

P ist (vgl. Fig. 21) der Aufpunkt, für den ψ_1 berechnet werden soll, Q der Integrationspunkt. Im Ausdruck von

$$\sigma = -\frac{k^2 V}{4\pi E} \psi_0$$

haben wir nämlich r zu ersetzen durch $r_Q =$ Abstand OQ und x durch x_Q ; dagegen bedeutet r im Ausdruck der charakteristischen Funktion

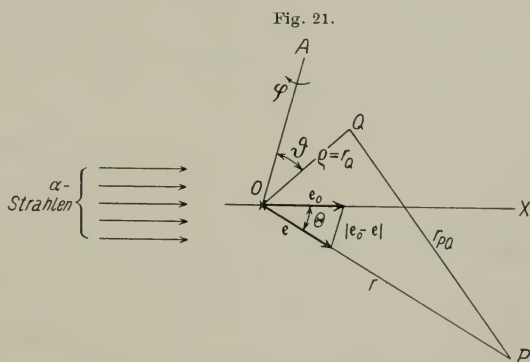


Fig. 21.

Streuung eines Bündels α -Strahlen durch ein in O befindliches Atom.

e^{ikr}/r den Abstand PQ , den wir mit r_{PQ} bezeichnet haben. Endlich sei r ohne Index der Abstand OP . Wir interessieren uns nur für Lagen von P mit sehr großem r . Dann ist, vektoriell geschrieben:

$$(8) \quad \begin{cases} r_{PQ} = |r - r_Q| = [r^2 - 2(r r_Q) + r_Q^2]^{1/2} \\ = r \left(1 - \frac{1}{r^2} (r r_Q) + \dots \right) = r - (e, r_Q); \end{cases}$$

hier bedeutet e den Einheitsvektor in Richtung OP ; ferner führen wir den Einheitsvektor e_0 in Richtung OX ein (vgl. Fig. 21), durch den sich x_Q so ausdrückt:

$$(8a) \quad x_Q = (e_0, r_Q).$$

Offenbar dürfen wir uns im Nenner (7) mit der nullten Näherung $r_{PQ} = r$ begnügen und brauchen die erste Näherung (8) nur im Exponenten von e zu verwenden. Gl. (7) schreibt sich dann so:

$$(9) \quad \psi_P = -\frac{2\pi e^2 Z}{\lambda^2 E} \frac{e^{ikr}}{r} \int \left(\frac{1}{r_Q} + \frac{Z}{a} \right) e^{-\frac{2Z}{a} r_Q + ik(\epsilon_0 - \epsilon, r_Q)} d\tau.$$

Die Integration läßt sich jetzt leicht ausführen in einem passend gewählten Polarkoordinaten-System, dessen Polarachse OA parallel dem Differenzvektor $\epsilon_0 - \epsilon$ liegt. Die Koordinaten des Integrations-Punktes Q in diesem System seien

$$\varrho = r_Q, \quad \vartheta = \sphericalangle AOQ, \quad \varphi = \sphericalangle \text{um } OA.$$

Dann wird einfach

$$(\epsilon_0 - \epsilon, r_Q) = |\epsilon_0 - \epsilon| \varrho \cos \vartheta.$$

Nach der Figur ist aber $|\epsilon_0 - \epsilon|$ Grundlinie eines gleichschenkligen Dreiecks, dessen Winkel in O gleich Θ ist ($\Theta = \sphericalangle XOP =$ Beugungswinkel oder Streuwinkel) und dessen beide Schenkel 1 sind. Also

$$(9a) \quad |\epsilon_0 - \epsilon| = 2 \sin \frac{\Theta}{2}, \quad (\epsilon_0 - \epsilon, r_Q) = 2 \varrho \sin \frac{\Theta}{2} \cos \vartheta.$$

Indem wir die Integration nach φ sogleich ausführen und statt ψ_P wieder ψ_1 schreiben, geht (9) über in:

$$(10) \quad \psi_1 = C_I \cdot I + C_{II} \cdot II,$$

$$C_I = -\frac{4\pi^2 e^2 Z}{\lambda^2 E} \frac{e^{ikr}}{r}, \quad C_{II} = -\frac{4\pi^2 e^2 Z^2}{\lambda^2 E a} \frac{e^{ikr}}{r},$$

$$I = \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^\infty \varrho d\varrho e^{-(c - id \cos \vartheta) \varrho},$$

$$II = \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^\infty \varrho^2 d\varrho e^{-(c - id \cos \vartheta) \varrho}.$$

$$(10a) \quad c = \frac{2Z}{a}, \quad d = 2k \sin \frac{\Theta}{2}.$$

Die Integration nach ϱ liefert in I bzw. II

$$\frac{1}{(c - id \cos \vartheta)^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{2}{(c - id \cos \vartheta)^3}$$

und die Integration nach ϑ , wenn man $y = c - id \cos \vartheta$ macht:

$$I = \frac{1}{id} \int_{c-id}^{c+id} \frac{dy}{y^2} = \frac{1}{id} \left(\frac{1}{c-id} - \frac{1}{c+id} \right) = \frac{2}{c^2 + d^2},$$

$$II = \frac{2}{id} \int_{c-id}^{c+id} \frac{dy}{y^3} = \frac{2}{2id} \left(\frac{1}{(c-id)^2} - \frac{1}{(c+id)^2} \right) = \frac{4c}{(c^2 + d^2)^2}.$$

Wir betrachten zunächst nur den ersten Bestandteil $C_I \cdot I$ von ψ_1 und haben wegen (10a):

$$|\psi_1| = \frac{8\pi^2 e^2 Z}{\lambda^2 E r} \frac{1}{4k^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2} + 4 \frac{Z^2}{a^2}}.$$

Nach unserer Einführung von ψ_0 in (1) war $|\psi_0| = 1$. Wir können daher auch schreiben, indem wir noch aus dem Nenner der letzten Gleichung $4k^2$ herausziehen und beachten, daß $k\lambda = 2\pi$ ist:

$$(11) \quad \left| \frac{\psi_1}{\psi_0} \right|^2 = \left(\frac{e^2 Z}{2Er} \right)^2 \frac{1}{\left(\sin^2 \frac{\Theta}{2} + \alpha^2 \right)^2}$$

mit der Abkürzung

$$(11a) \quad \alpha = \frac{\lambda}{a} \frac{Z}{2\pi}.$$

Gl. (11) kann interpretiert werden als die Anzahl der um den Winkel Θ abgelenkten Teilchen $|\psi_1|^2$ im Verhältnis zur Menge der auffallenden Teilchen $|\psi_0|^2$ und stimmt genau mit der Formel der klassischen Mechanik (s. unten) überein, nach der Rutherford seinerzeit seine Versuche berechnet hat — vorausgesetzt, daß wir das Korrektionsglied α^2 vernachlässigen dürfen.

Wir prüfen diese letztere Voraussetzung. Nach (1) ist

$$(11b) \quad \lambda = \frac{h}{Mv} = \frac{h}{\mu v} \frac{\mu}{M} = \frac{3,6 \cdot 10^{-9}}{7000},$$

wo der Nenner 7000 das Verhältnis M/μ (Masse des Helium-Atoms durch Elektronenmasse) und der Zähler die Größe $h/\mu v$ mit $v = 2 \cdot 10^9$ bedeutet. Daher wird mit $a = 0,53 \cdot 10^{-8}$ (vgl. Kap. 2, S. 108)

$$(11c) \quad \frac{\lambda}{a} \sim 10^{-4}$$

und für $Z = 79$ (Au)

$$a \sim 1,2 \cdot 10^{-3}.$$

Wir müßten also schon zu extrem kleinen Winkeln Θ übergehen, wenn das Korrektionsglied a^2 neben $\sin^2 \Theta/2$ zu berücksichtigen sein soll; für alle der Beobachtung zugänglichen Θ ist es zu vernachlässigen.

Aus demselben Grunde ist nun auch das zweite Glied in (10) gegen das erste zu vernachlässigen. In der Tat wird nach den vorstehenden Angaben

$$\frac{C_{II}}{C_I} \frac{II}{I} = \frac{Z}{a} \frac{2c}{c^2 + d^2} \sim \frac{4Z^2}{a^2} \frac{1}{4k^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2}} = \frac{a^2}{\sin^2 \frac{\Theta}{2}} \ll 1$$

(wenn Θ nicht sehr klein ist). Wir können also unser Endergebnis unter den Verhältnissen der α -Strahl-Beugung praktisch in die Formel fassen:

$$(12) \quad \left| \frac{\psi_1}{\psi_0} \right|^2 = \left(\frac{e^2 Z}{2Er} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\Theta}{2}}.$$

Es bleibt nur noch übrig, diese Formel rein korpuskular abzuleiten. Der folgende Weg, der sich an Kap. 6, S. 410, anschließt,

dürfte besonders bequem sein. Die verlängerte Anfangsrichtung des Teilchens gehe im Abstand p am Nullpunkt, d. h. am Orte des ablenkenden Kerns vorbei. Wir schreiben Flächen- und Energiesatz in ebenen Polarkoordinaten r, φ (vgl. Fig. 22) hin:

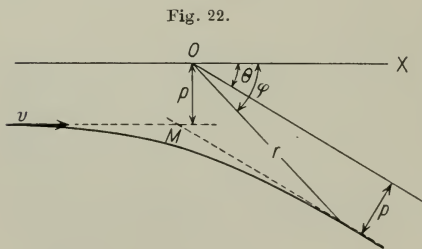


Fig. 22.

Ablenkung einer α -Strahl-Partikel durch einen Kern nach der klassischen Mechanik.

$$r^2 \dot{\varphi} = pv, \\ \frac{M}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + \frac{2e^2 Z}{r} = E.$$

Man klammere $\dot{\varphi}^2$ in der zweiten Gleichung aus und ersetze es nach der ersten Gleichung; ferner betrachte man φ als unabhängige, $s = 1/r$ als abhängige Variable. Es entsteht:

$$\frac{M}{2} p^2 v^2 \left[\left(\frac{ds}{d\varphi} \right)^2 + s^2 \right] + 2e^2 Z s = E.$$

Um eine lineare Differentialgleichung zu bekommen, differenziere man nach φ und hebe den gemeinsamen Faktor $ds/d\varphi$ heraus; man erhält:

$$\frac{d^2 s}{d\varphi^2} + s = -C, \quad C = \frac{2e^2 Z}{M p^2 v^2} = \frac{e^2 Z}{p^2 E}.$$

Die allgemeine Lösung lautet

$$(13) \quad s = -C + A \cos \varphi + B \sin \varphi.$$

Der Anfangszustand $\varphi = \pi$, $s = 0$ (vgl. die Figur) liefert

$$(14) \quad A = -C.$$

Schreibt man daraufhin statt (13)

$$(13a) \quad 1 = -C(r+x) + By,$$

so ist, ebenfalls für die Anfangs-Asymptote,

$$y = p, \quad r+x = r-|x| = \frac{1}{2} \frac{y^2}{x} = 0,$$

also nach (13a)

$$(15) \quad B = \frac{1}{p}.$$

Die End-Asymptote verlaufe unter dem Winkel $\varphi = \Theta$. Dann zeigt (13) mit (14) und (15):

$$(16) \quad \begin{aligned} C(1 + \cos \Theta) &= \frac{1}{p} \sin \Theta, \\ \operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2} &= \frac{1}{Cp} = \frac{pE}{e^2 Z}. \end{aligned}$$

(13) ist die Polargleichung der Hyperbel, O ihr (äußerer) Brennpunkt; der Mittelpunkt M ist als Asymptoten-Schnittpunkt in der Figur eingetragen. Die Zahl der Teilchen, die auf die Flächeneinheit bzw. auf die Fläche πp^2 senkrecht zur primären Strahlrichtung fallen, sei n bzw. $N = n\pi p^2$. Nach (16) kann man dafür schreiben

$$N = n\pi \left(\frac{e^2 Z}{E} \right)^2 \operatorname{ctg}^2 \frac{\Theta}{2}.$$

Daher wird die Zahl der Teilchen, die um den Winkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ abgelenkt werden:

$$dN = n\pi \left(\frac{e^2 Z}{E} \right)^2 \frac{\operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2} d\Theta}{\sin^2 \frac{\Theta}{2}}.$$

Diese Teilchen fallen im Abstände r auf eine Kugelzone von der Größe

$$dF = 2\pi r^2 \sin \Theta d\Theta.$$

Also fallen auf die Flächeneinheit in diesem Abstände

$$\frac{dN}{dF} = \frac{n}{2} \left(\frac{e^2 Z}{rE} \right)^2 \frac{\operatorname{ctg} \frac{\Theta}{2}}{\sin \Theta \sin^2 \frac{\Theta}{2}}.$$

Ersetzen wir hierin $\sin \Theta$ durch $2 \sin \frac{\Theta}{2} \cos \frac{\Theta}{2}$ und gehen zum Verhältnis der abgelenkten zu den einfallenden Teilchen, beide pro Flächeneinheit gerechnet, d. h. zu

$$\frac{1}{n} \frac{dN}{dF}$$

über, so entsteht genau Gl. (12).

B. Vergleich mit der Erfahrung, Übertragung der vorangehenden Resultate auf Elektronen-Strahlen.

Zunächst ist die Frage zu entscheiden, ob die durch a^2 gegebene Abweichung unserer Formel (11) von der Rutherford'schen Formel (12) wellenmechanischen oder statistischen Ursprungs ist, d. h. ob sie ihren Grund hat in der Verfeinerung der Mechanik oder in der statistischen Ausgestaltung des Atom-Modells, die die Schrödingersche Formel (2) mit sich bringt. Die Frage ist dahin zu beantworten, daß das fragliche a^2 -Glied statistischen Ursprungs ist. Dies folgt aus einer Untersuchung von W. Gordon¹⁾, welche den Zusammenstoß eines nackten Kernes (ohne neutralisierende Elektronenhülle) mit einem Strom paralleler Korpuskeln behandelt und hierfür in Strenge die Rutherford'sche Formel ohne das a^2 -Glied liefert. Bei dem Zusammenstoß zweier Teilchen, die in rein Coulombscher Weise aufeinander wirken, stimmt also die Wellenmechanik exakt mit der klassischen Mechanik überein²⁾.

In methodischer Hinsicht ist hierzu folgendes zu bemerken: In der Beugung des Lichtes kennt man seit altersher zwei sich ergänzende Methoden, einerseits die Methode des Huygëns'schen Prinzips, andererseits die der Reihenentwicklungen, erstere für kleine, letztere für große Wellenlängen geeignet. Die Gordonsche

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. 48, 180 (1928); vgl. auch J. R. Oppenheimer, ebenda 43, 413 (1927).

²⁾ Unstimmigkeiten, die im Cavendish-Laboratorium bei schnellen α -Teilchen gefunden sind, dürften daher ihren Grund eher in einer Kernstruktur als in einem Versagen der klassischen Mechanik haben.

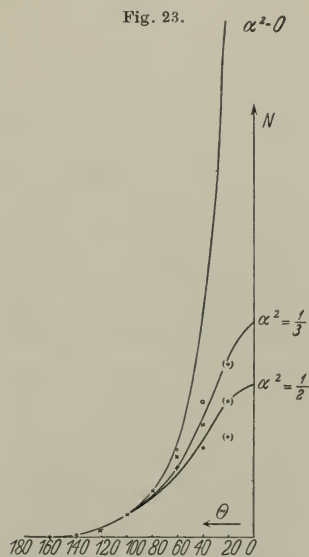
Rechnung stützt sich ausdrücklich auf die Methode der Reihenentwicklung und ist exakt durchgeführt; dagegen entspricht unser an Wentzel anknüpfendes Verfahren in gewissem Sinne dem Huygensschen Prinzip und ist zunächst approximativ. Die exakte Ausgestaltung dieses Verfahrens durch Näherungen zweiter und höherer Ordnung geben Born und Elsasser, vgl. das Zitat am Anfang von Abschnitt A.

Wir wenden uns nun zu Versuchen mit Elektronen-Strahlen. Hier spielt ersichtlich das Korrektionsglied mit α^2 eine viel größere Rolle als bei den Versuchen mit α -Strahlen. Denn bei unserer Abschätzung von λ in Gl. (11 b) fällt jetzt der Faktor 7000 im Nenner fort, so daß λ/a , Gl. (11 c), in die Größenordnung 1 rückt. Auch für a ergibt sich, je nach dem besonderen Werte der Kernladung Z und der Geschwindigkeit v , die Größenordnung 1.

Herr F. Kirchner hat die große Freundlichkeit gehabt, das von ihm früher veröffentlichte statistische Material¹⁾ daraufhin zu überprüfen, ob sich in ihm das α^2 -Glied bemerklich macht. Es handelte sich um Kathodenstrahlen von 10 bis 40 kV Geschwindigkeit, insbesondere in Argon-Gas, nach der Wilsonschen Methode der Nebelkammer aufgenommen. Bei der Auszählung der Zusammenstöße wurden nur starke Ablenkungen, 20° und darüber, berücksichtigt, das sind solche, bei denen das Elektron dem Kern hin-

reichend nahe kommt, oder, wie wir auch jetzt noch sagen können, in die K -Schale eindringt. Die bei dem einzelnen Zusammenstoß maßgebende Geschwindigkeit des Elektrons wurde dabei aus der Bahnlänge des austretenden Elektrons in der Wilson-Aufnahme abgeschätzt.

In Fig. 23 bedeuten die Abszissen den Ablenkungswinkel Θ zwischen 0 und 180° (große Ablenkungen links), die Ordinaten sind



Ablenkung von Kathodenstrahlen in Argon.

- Geschwindigkeit > 15 kV,
- + Geschwindigkeit < 10 kV,
- × Arithmetisches Mittel beider.

¹⁾ Ann. d. Phys. **83**, 969 (1927).

die Zahlen N aller Teilchen, deren Ablenkung größer als Θ ist. Die Formel für diese integrale Teilchenzahl ist nach (10) und den anschließenden Rechnungen

$$N = C \int_0^{\pi} \left(\frac{1}{\sin^2 \frac{\Theta}{2} + \alpha^2} + \frac{\alpha^2}{\left(\sin^2 \frac{\Theta}{2} + \alpha^2 \right)^2} \right)^2 \sin \Theta d\Theta.$$

Die Integration läßt sich leicht ausführen; insbesondere ergibt sich für $\alpha^2 = 0$ der Ausdruck $N = 2 C \operatorname{ctg}^2 \frac{\Theta}{2}$; die zugehörige Kurve, die also dem Rutherfordschen Gesetz entspricht, hat für $\Theta = 0$ ein unendliches Maximum. Wie man sieht, liegen die Beobachtungen weit unterhalb dieser Kurve. Die gemittelten Beobachtungen (\times) folgen etwa der theoretischen Kurve für $\alpha^2 = \frac{1}{2}$; die Beobachtungen bei größeren Geschwindigkeiten (\circ) liegen darüber, die bei kleineren Geschwindigkeiten ($+$) darunter, wie zu erwarten ist. Der theoretische Wert von α^2 berechnet sich für Argon ($Z = 18$) und 15 kV Geschwindigkeit nach Gl. (11a) zu rund ein Drittel. Nach dem, was wir am Anfang dieses Abschnittes gesagt haben, handelt es sich bei dieser Abweichung von der Kurve für $\alpha^2 = 0$ nicht um einen wellenmechanischen Beugungs-Effekt, sondern um einen statistischen Abschirmungs-Effekt der kern-nahen K -Elektronen. Man könnte diesen Abschirmungs-Effekt auch nach der älteren Theorie rechnen, durch geeignete Mittelung über alle möglichen Lagen der K -Bahnen. Aber man sieht zugleich, wieviel einfacher und treffender diese Rechnung in der Schrödingerschen Theorie wird, die ja die Statistik aller Bahn-Möglichkeiten in ihre Grundlagen aufgenommen hat und daher das für die Beobachtungs-Diskussion benötigte Mittel direkt liefert.

Schließlich haben wir in diesem Zusammenhang auf Beobachtungen von E. G. Dymond¹⁾ hinzuweisen, die die erste Andeutung von eigentlichen Beugungs-Effekten beim Zusammenstoß zweier Teilchen zu enthalten schienen. Kathodenstrahlen von 100 bis 400 Volt wurden in Helium-Gas geschossen; die Ablenkungen wurden elektrometrisch gemessen; unelastische Zusammenstöße, bei denen die primäre Geschwindigkeit um das Anregungs-Potential des Heliums abgenommen hatte, konnten experimentell von elastischen Stößen getrennt werden. Es ergaben sich ausgesprochene

¹⁾ Phys. Rev. **29**, 432 (1922).

Maxima in der Verteilungs-Kurve der abgelenkten Strahlen, besonders ein äußerst scharfes selektives Maximum bei unelastischen Zusammenstößen, dessen Lage unabhängig war von der primären Geschwindigkeit. Die flacheren Maxima wanderten bei zunehmender Geschwindigkeit (abnehmender Wellenlänge) nach größeren Beugungswinkeln, entgegen allen Regeln der optischen Beugungsphänomene.

Bisher ist es nicht möglich gewesen, die Dymondschen Verteilungs-Kurven theoretisch zu deuten; auch die Theorie von Born-Elsasser, vgl. das Zitat am Anfang dieses §, reicht dazu nicht aus. Übrigens ist die Dymondsche Publikation nur eine vorläufige.

C. Zusammenstoß von Elektronen und Gasmolekülen.

E. Fermi¹⁾ gibt ein besonders lehrreiches und einfaches Beispiel für die Anwendung der Wellenmechanik auf Stoß-Vorgänge. Um es dreidimensional anschaulich zu machen, idealisiert er folgendermaßen: Elektronen fallen aus irgend einer Richtung der xy -Ebene als paralleles Bündel ein; sie treffen auf Gasmoleküle, die sich nur um eine raumfeste Achse, etwa senkrecht zur xy -Ebene, drehen können. Wir haben also drei Freiheitsgrade: die Koordinaten xy des Elektrons und den Drehwinkel φ des Moleküls. Letzteren führen wir als dritte rechtwinklige Koordinate

$$(17) \quad z = \sqrt{\frac{J}{\mu}} \varphi$$

ein, wo J das Trägheitsmoment des Moleküls um seine Drehachse, μ die Masse des Elektrons bedeuten möge. Dann lautet die Wellengleichung dieses Problems ebenso wie die Wellengleichung für einen Massenpunkt im dreidimensionalen Raum der xyz :

$$(18) \quad \Delta \psi + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} (E - V) \psi = 0.$$

V ist die potentielle Energie der Wechselwirkung von Elektron und Molekül, E die Gesamtenergie beider.

Zunächst sieht man, daß z nach (17) die Dimension einer Länge hat, da ja die Dimension von J Masse \times Quadrat einer Länge ist. Sodann bemerke man, daß die kinetische Energie von Elektron + Molekül lautet:

$$\frac{\mu}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + \frac{J}{2} \dot{\varphi}^2 = \frac{\mu}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2).$$

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. 40, 399 (1927).

Wir haben also bei unserer Definition von z dieselbe kinetische Energie und daher auch, vgl. Kap. I, § 11 A, dieselbe Wellengleichung wie beim einzelnen Massenpunkt in drei Dimensionen.

Das Molekül befinde sich an der Stelle $x = y = 0$; je nach seiner Umdrehungs-Phase wird es aber durch einen wechselnden Punkt der z -Achse dargestellt. Bei großem Abstände des Elektrons vom Molekül ist $V = 0$ und $E = E_1 + E_2$, wo E_1 die kinetische Energie des Elektrons, E_2 die des Moleküls bedeutet. Der Koeffizient von ψ in der Wellengleichung, der dem Quadrat des Brechungsindex entspricht, vgl. Kap. I, § 1, Gl. (8), ist dann konstant. Wir haben also ein optisch homogenes und isotropes Medium, außer in der Umgebung der z -Achse. Hier ist V periodisch veränderlich, zugleich mit der Bewegungs-Phase des Moleküls. Die Periode ist, vgl. (17):

$$(19) \quad a = 2\pi \sqrt{\frac{J}{\mu}}.$$

Wellentheoretisch bedeutet das ein lineares Gitter. In der Tat ist ein periodischer Wechsel des Brechungsindex, wie wir ihn soeben beschrieben haben, wellentheoretisch dasselbe wie eine lineare Folge von beugenden Öffnungen oder von optischen Hindernissen irgendwelcher Art. Wir wenden also die gewöhnliche Gitterformel, Kap. 4, § 1, Gl. (1), an:

$$(20) \quad \alpha - \alpha_0 = n \frac{\lambda}{a}.$$

Hier ist λ die Wellenlänge der unserem bewegten System entsprechenden de Broglie-Welle; wir werden sie am besten aus der Wellengleichung entnehmen. n ist die Ordnung des Beugungsvorganges. α_0 und α bedeuten die Kosinus des Einfallswinkels und Beugungswinkels, beide gemessen gegen die z -Richtung. Dabei handelt es sich aber nicht um den Einfallswinkel des ankommenden Elektrons gegen die z -Achse, welcher ja nach Voraussetzung gleich 90° wäre, ebenso wie der Abgangswinkel des gebeugten Elektrons, sondern um die betreffenden Winkel für die unserem Gesamt-System entsprechende de Broglie-Welle. Auch diese Winkel entnehmen wir am besten der Wellengleichung bzw. ihrer Integration.

In großem Abstände von der z -Achse geht (18) wegen $V = 0$ über in

$$(21) \quad \Delta \psi + k^2 \psi = 0, \quad k^2 = \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E.$$

Hierdurch ist λ bestimmt; denn es gilt

$$(22) \quad \lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{\sqrt{2\mu E}}$$

Wir integrieren (21) wie beim optischen Problem der ebenen Lichtwelle und schreiben:

$$(23) \quad \psi = A e^{ik(x \sin \vartheta \cos \chi + y \sin \vartheta \sin \chi + z \cos \vartheta)},$$

ϑ ist der Winkel der Wellennormale gegen die z -Achse, so daß $\cos \vartheta = a_0$ oder $= a$ wird, je nachdem wir die einfallende oder die gebeugte Welle betrachten. χ bestimmt die Richtung des einfallenden bzw. des gebeugten Elektrons in der xy -Ebene.

Wir können aber Gl. (21) auch separieren, indem wir ψ in $\psi_1 \cdot \psi_2$ und E in $E_1 + E_2$ zerspalten und ψ_1, ψ_2 einzeln den Gln. unterwerfen:

$$(24a) \quad \left(\frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} \right) \psi_1 + k_1^2 \psi_1 = 0, \quad k_1^2 = \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E_1,$$

$$(24b) \quad \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_2 + k_2^2 \psi_2 = 0, \quad k_2^2 = \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E_2.$$

Die Berechtigung hierzu leiten wir daraus ab, daß E_1 zur Elektronen-Bewegung, E_2 zur Molekül-Drehung gehört und daß beide Bestandteile bei großer Entfernung zwischen Elektron und Molekül unabhängig voneinander sind.

Die Integration von (24a) und (24b) liefert:

$$(25) \quad \begin{cases} \psi_1 = A_1 e^{ik_1(x \cos \chi + y \sin \chi)}, \\ \psi_2 = A_2 e^{ik_2 z}, \end{cases}$$

bei derselben Bedeutung von χ wie vorher. Der Vergleich der Koeffizienten von x, y, z in (23) und (25) gibt

$$(26) \quad k \sin \vartheta = k_1, \quad k \cos \vartheta = k_2.$$

Wegen (21) und (24a, b) ist dies gleichbedeutend mit

$$(27) \quad \sin \vartheta = \sqrt{\frac{E_1}{E}}, \quad \cos \vartheta = \sqrt{\frac{E_2}{E}}.$$

Die Periodizität von V bringt es mit sich, daß auch der Wellenzustand periodisch nach der z -Richtung sein muß, mit der Periode a , Gl. (19). Wir werden also für die einfallende bzw. gebeugte Welle verlangen:

$$k_2 = \frac{2\pi}{a} m = \sqrt{\frac{\mu}{J}} m \quad \text{bzw.} \quad k_2 = \frac{2\pi}{a} m^* = \sqrt{\frac{\mu}{J}} m^*,$$

wo m und m^* ganze Zahlen sind. Daraus berechnet sich die Rotations-Energie E_2 bzw. E_2^* vor und nach dem Zusammenstoß nach Gl. (24b):

$$(28) \quad E_2 = \frac{m^2 h^2}{8 \pi^2 J} \quad \text{bzw.} \quad E_2^* = \frac{m^{*2} h^2}{8 \pi^2 J}.$$

Dies ist der Deslandressche Term [Kap. 9, § 1, Gl. (4)], und zwar mit ganzzahliger, nicht halbzahliger Rotations-Quantenzahl m , m^* , entsprechend dem Umstande, daß wir einen Rotator mit fester Achse betrachten (Kap. I, § 3, D).

Aus (27) und (28) folgt jetzt der Wert von $\cos \vartheta$ vor und nach dem Zusammenstoß. Nennen wir ihn wie oben α_0 und α , so haben wir

$$(29) \quad \alpha_0 = \frac{m h}{\sqrt{8 \pi^2 J E}}, \quad \alpha = \frac{m^* h}{\sqrt{8 \pi^2 J E}}.$$

Setzen wir schließlich diese Werte in die Beugungs-Bedingung (20) ein, zugleich mit den Werten (19) und (22) für a und λ , so folgt

$$(30) \quad m^* - m = n.$$

Der Zusammenstoß erfolgt also quantenhaft. Der Rotator gewinnt oder verliert $|n|$ ganze Rotations-quanten, je nachdem n positiv oder negativ ist.

Gleichzeitig verliert oder gewinnt das Elektron wegen Konstanz der Gesamt-Energie E den durch (28) bestimmten Energie-Betrag:

$$E_1^* - E_1 = - (E_2^* - E_2).$$

Wir haben einen Stoß erster oder zweiter Art (vgl. Kap. 7, S. 530/1), je nachdem dieser Betrag negativ oder positiv ist, d. h. je nachdem beim Zusammenstoß das Molekül vom Elektron oder das Elektron vom Molekül angeregt wird. Im Falle $m = m^*$, $E_1 = E_1^*$ ist der Zusammenstoß elastisch.

Die Winkel χ und χ^* der Elektronen-Bewegung bleiben natürlich unbestimmt; denn bei unserem linearen Gitter sind alle Azimute innerhalb der um die z -Achse beschriebenen Beugungskegel (Öffnungswinkel ϑ_1^* , $\vartheta_2^* \dots \vartheta_n^*$ für die erste, zweite, \dots n -te Ordnung) gleichberechtigt.

Die besondere Eleganz dieses Fermischen Beispiels besteht darin, daß — ebenso wie in der Theorie des Beugungsgitters — keine besondere Annahme über die Beschaffenheit des Gitters — hier über die potentielle Energie V — nötig ist, sofern keine quantitativen Angaben über die relative Intensität der verschiedenen Beugungsbilder — hier über die Ergiebigkeit der verschiedenen elastischen und unelastischen Stöße — verlangt werden.

§ 6.

Gitterbeugung der Materie, Kristall-Interferenzen
von Elektronen-Wellen.

Bereits im vorigen § haben wir die Gittertheorie herangezogen, um die Beugung von Elektronen-Strahlen an einem rotierenden Molekül wellenmechanisch zu behandeln. Das beugende Objekt war dabei aber ein einzelnes Molekül, nicht eine regelmäßige Anordnung von Beugungs-Objekten. Wir wenden uns jetzt zur eigentlichen Gittertheorie, d. h. zur Beugung der Materie-Wellen in Kristallen.

Die ersten Versuche über diesen faszinierenden Gegenstand verdanken wir bekanntlich Davisson und Germer. Es handelte sich um die Beugung von Elektronen an einem Einkristall von Nickel. Die beobachteten Beugungs-Phänomene sind richtige Laue-Flecke, deren Anordnung die Symmetrie des Einkristalls widerspiegelt, wie bei der Beugung von Röntgenstrahlen. Ebenso eindrucksvoll sind die späteren Versuche an dünnen Metall-Folien von mikrokristalliner Struktur; die ersten Aufnahmen dieser Art verdanken wir G. P. Thomson. Die beobachteten Beugungs-Phänomene entsprechen genau den Debye-Scherrer-Hull-Ringen der Röntgen-Analyse. Es möge erwähnt werden, daß auch die elektrische Leitfähigkeit der Metalle Kunde gibt von der Beugung und Interferenz der Leitungs-Elektronen im Gitter der Metall-Ionen, insofern, als man nach der neueren wellenmechanischen Statistik der Elektronen die Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit nach denselben Formeln befriedigend berechnen¹⁾ kann, wie die Streuung der Röntgenstrahlen im Kristallgitter. Jedoch liegt das letztere Problem außerhalb des Rahmens unserer Darstellung, so daß wir uns hier auf die Theorie der erstgenannten Versuche beschränken werden.

A. Die Versuche von Davisson und Germer²⁾.

Ein Strahl von Elektronen homogener Geschwindigkeit im Vakuum fällt senkrecht auf die Oberfläche des Ni-Kristalls (Oktaeder-

¹⁾ W. V. Houston, Zeitschr. f. Phys. 48, 449 (1928); vgl. auch A. Sommerfeld, Naturwiss. 16, 374 (1928).

²⁾ Phys. Rev. 30, 705 (1927); vgl. auch Nature 119, 558 (1927) und Proc. Nat. Acad. 14, 317 (1928), sowie die früheren Versuche von Davisson und Kunsman, ebenda 22, 242 (1923). Die im Text gegebene Theorie rührt von H. Bethe her; vgl. die vorläufigen Noten in den Naturwiss. 15, 786 (1927) und besonders 16, 333 (1928). Schon 1925 hat W. Elsasser [Naturwiss. 13, 711 (1925)] die Versuche von Davisson und Kunsman durch Interferenz von de Broglie-Wellen gedeutet.

fläche 111); beobachtet wurde auf der Einfallseite, und zwar elektrometrisch. Die Spannung der Elektronenröhre variierte bei den einzelnen Versuchen zwischen 30 und 370 Volt.

Bei 100 Volt Spannung beträgt die Geschwindigkeit, wie bekannt,

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m}} V \cdot 10^8 = 6 \cdot 10^8 \text{ cm/sec.}$$

Nach der de Broglieschen Formel

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

berechnet sich daraus

$$\lambda = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1,2 \text{ \AA.}$$

Man kann diese Berechnung übrigens in die mnemotechnische Formel zusammenfassen

$$(1) \quad \lambda = \sqrt{\frac{150}{V}},$$

V in Volt, λ in \AA -Einheiten gerechnet. Dem oben angegebenen Spannungsbereich von 30 bis 370 Volt entspricht also eine Variation der Wellenlänge zwischen 2,2 und 0,6 \AA .

Im folgenden werden wir die „Wellenlänge in Luft“ mit λ bezeichnen und von der Wellenlänge λ im Kristall unterscheiden. Das Verhältnis beider nennen wir „Brechungsindex“:

$$(2) \quad \mu = \frac{\lambda}{\lambda}$$

Während der Brechungsindex für Röntgenstrahlen fast genau gleich 1 ist (nur die Erscheinung der Total-Reflexion bei nahezu streifender Inzidenz zeigt, daß er um wenige Millionstel kleiner als 1 ist), ergeben die Versuche von Davisson und Germer bei richtiger Interpretation, daß der Brechungsindex für Elektronenwellen merklich größer als 1 ist. Dieser Umstand liefert den Schlüssel zur quantitativen Diskussion der Versuche.

Die von D. und G. beobachteten Maxima sind selektiver Art, d. h. sie treten nur für einen mehr oder minder scharf begrenzten Bereich von Geschwindigkeiten (Wellenlängen) der einfallenden Strahlen auf. Daraus folgt nach der Laueschen Theorie, daß sie durch räumliches Zusammenwirken von Beugungszentren entstehen (vgl. Kap. 4, § 1 über den Gegensatz von Kreuzgitter und

Raumgitter). Wir gehen daher von den Grundgleichungen der Laueschen Theorie, Gl. (3) daselbst, aus:

$$(3) \quad \begin{cases} a(\alpha - \alpha_0) = n_1 \lambda, \\ b(\beta - \beta_0) = n_2 \lambda, \\ c(\gamma - \gamma_0) = n_3 \lambda. \end{cases}$$

Die Koordinatenachsen, auf die sich die Richtungskosinus $\alpha \beta \gamma$ und $\alpha_0 \beta_0 \gamma_0$ des gebeugten und einfallenden Strahles sowie die Achseneinheiten $a b c$ und Ordnungszahlen der Interferenz $n_1 n_2 n_3$ beziehen, sind senkrecht zueinander vorausgesetzt und sollen 1, 2, 3 genannt werden.

Die Richtungen 1 und 2 seien in der begrenzenden Oktaeder-Ebene, die Richtung 3 also als Oktaeder-Normale gewählt. Nickel kristallisiert wie die meisten Metalle kubisch-flächenzentriert. In der Oktaeder-Ebene bilden die Ni-Atome ein Netz von gleichseitigen Dreiecken. Wir können 1 als Seite, 2 als Höhe eines dieser gleichseitigen Dreiecke wählen, 3 ist dann die Raum-Diagonale des Kubus. Die Gln. (3) beziehen sich auf das Innere des Kristalls, wie die Bezeichnung λ andeutet. Ebenso wie zwischen λ und \mathcal{A} müssen wir auch zwischen den Richtungs-Kosinussen im Innern und Äußern unterscheiden. Führen wir Polar-Koordinaten ein mit der Achse senkrecht zur begrenzenden Oktaeder-Fläche, die wir für das Innere ϑ, φ bzw. ϑ_0, φ_0 , für das Äußere Θ, Φ bzw. Θ_0, Φ_0 nennen wollen¹⁾, so ist

$$(4) \quad \begin{cases} \alpha = \sin \vartheta \cos \varphi, & \beta = \sin \vartheta \sin \varphi, & \gamma = \cos \vartheta, \\ \alpha_0 = \sin \vartheta_0 \cos \varphi_0, & \beta_0 = \sin \vartheta_0 \sin \varphi_0, & \gamma_0 = \cos \vartheta_0. \end{cases}$$

Nach dem Brechungs-Gesetz gilt für den Übergang Luft—Kristall bzw. Kristall—Luft:

$$(5) \quad \frac{\sin \Theta_0}{\sin \vartheta_0} = \frac{\sin \Theta}{\sin \vartheta} = \mu, \quad \Phi_0 = \varphi_0, \quad \Phi = \varphi.$$

Setzt man dies in (4) und (3) ein und berücksichtigt (2), so ergibt sich:

$$(6) \quad \begin{cases} a \left(\frac{\sin \Theta}{\mu} \cos \Phi - \frac{\sin \Theta_0}{\mu} \cos \Phi_0 \right) = n_1 \frac{\mathcal{A}}{\mu}, \\ b \left(\frac{\sin \Theta}{\mu} \sin \Phi - \frac{\sin \Theta_0}{\mu} \sin \Phi_0 \right) = n_2 \frac{\mathcal{A}}{\mu}, \\ c \left(\sqrt{1 - \frac{\sin^2 \Theta}{\mu^2}} - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \Theta_0}{\mu^2}} \right) = n_3 \frac{\mathcal{A}}{\mu}. \end{cases}$$

¹⁾ Nach dem, was oben über die Einfallrichtung gesagt wurde, ist in den D. und G.-Versuchen $\Theta_0 = 0$. Doch ist es übersichtlicher, im folgenden mit einem beliebigen Θ_0 zu rechnen.

Aus den beiden ersten Gleichungen hebt sich der Brechungsindex μ heraus; sie lauten dann in den \mathcal{A} , Θ , Φ genau so, wie die Gl. (3) in den λ , ϑ , φ . Das heißt aber: die Beugung an dem Kreuzgitter, das in der begrenzenden Oberfläche aus den Richtungen 1, 2 gebildet wird, geht genau so vor sich, wie bei Röntgenstrahlen der Wellenlänge \mathcal{A} , d. h. so, als ob der Brechungsindex $\mu = 1$ wäre. In der dritten Gleichung (6) dagegen kommt μ wesentlich vor; sie wird von der dritten Gl. (3) verschieden. Daraus folgt, daß die Kristall-Dimensionen in der Tiefen-Richtung 3 verzerrt erscheinen müssen, wenn man sie wie bei Röntgenstrahlen, d. h. ohne Rücksicht auf den Brechungsindex μ berechnet. Gerade dies haben D. und G. aus ihren Versuchen geschlossen: Übereinstimmung mit den allgemeinen Beziehungen zwischen Wellenlänge und Neigung, wie sie beim Oberflächen-Gitter aus den ersten beiden Laueschen Gleichungen folgen, Verschiedenheit bezüglich Auswahl der Wellenlängen, die erst durch das Hinzukommen der dritten Laueschen Gleichung, d. h. durch den Raumgitter-Effekt bestimmt wird. Diese letztere Unstimmigkeit gegenüber dem entsprechenden Röntgenstrahl-Versuch haben D. und G. provisorisch dahin formuliert, daß sie für langsame Elektronen einer scheinbaren Kontraktion des Kristall-Gitters nach der Tiefen-Dimension um 70 % äquivalent sei.

Wir wollen uns zunächst theoretisch über den wahren Grund dieser scheinbaren Verzerrung, d. h. über die Größe des Brechungsindex μ orientieren. Dazu dient die Schrödingersche Gleichung für das gleichförmig bewegte Elektron, die wir für unsere gegenwärtigen Zwecke so schreiben wollen:

$$(7) \quad \mathcal{A}\psi + \frac{8\pi^2 m e}{h^2} (E + V)\psi = 0.$$

Die Schreibweise ist gegen früher dahin abgeändert, daß wir den Faktor e im zweiten Gliede der linken Seite hinzugefügt und das Vorzeichen von V umgekehrt haben. Das hat zur Folge, daß jetzt eE die Gesamt-Energie des Elektrons, $-eV$ seine potentielle Energie an der betreffenden Stelle bedeutet. Mißt man, wie üblich, die Energie des Elektrons in Volt, so ist E direkt die Voltzahl und V das elektrische Potential, ebenfalls in Volt gemessen (bis auf den für das Folgende belanglosen Faktor 10^8 bzw. $1/300$, je nachdem e elektrisch oder magnetisch definiert wird). E ist als Eigenwert-Parameter des Gesamt-Problems einheitlich, hat also denselben Wert im Vakuum und im Kristall. V dagegen erleidet an der Trennungsfläche eine jähe, oder, wie wir im folgenden vereinfachend

annehmen werden, eine unstetige Änderung. Im Vakuum (außerhalb des Kristalls) ist $V = 0$ zu setzen; im Gitter des Kristalls wird V periodisch veränderlich sein, so jedoch, daß der Mittelwert V_0 von V positiv ist. Denn das Elektron befindet sich im Metall im stabilen Gleichgewicht. Seine potentielle Energie muß also hier, verglichen mit dem Äußeren des Kristalls, negativ sein, was ja nach der obigen Einführung von V damit gleichbedeutend ist, daß V_0 positiv wird. Wir können uns das Innere des Metalls als eine „energetische Mulde“ für das negative Elektron denken. Man muß Arbeit aufwenden, um ein Elektron aus der Mulde herauszuheben (Richardson-Effekt). Umgekehrt steigert sich die Geschwindigkeit des Elektrons, wenn es von außen in das Metall hineingeschossen wird. Da sich nach der de Broglieschen Grundgleichung die Geschwindigkeiten umgekehrt verhalten wie die Wellenlängen, so wird die Wellenlänge im Innern des Metalls kleiner als die Wellenlänge im Vakuum. Das heißt aber nach (2)

$$u = \frac{A}{\lambda} > 1.$$

Das Metall ist für Elektronenwellen das optisch dichtere Medium. Ein schief einfallender Elektronenstrahl wird der Normale zugebrochen; beim Austritt des Elektronenstrahles aus dem Metall kann Totalreflexion auftreten (vgl. unten).

Während die Elektronen-Geschwindigkeit (Gruppen-Geschwindigkeit der Welle) im optisch dichteren Medium größer ist als im Vakuum, ist die Phasen-Geschwindigkeit nach der de Broglieschen Beziehung $ab = c^2$ [vgl. Kap. I, § 5, Gl. (6)] im optisch dichteren Medium kleiner als außerhalb. Die Unterscheidung zwischen Gruppen- und Phasen-Geschwindigkeit ist wesentlich bei der Beurteilung der alten Streitfrage: Korpuskular- und Wellentheorie des Lichtes. Nach Newton sollte die Geschwindigkeit der Licht-Korpuskeln im optisch dichteren Medium größer sein als außerhalb (wie unsere Elektronen- bzw. Gruppen-Geschwindigkeit); nach Foucault erwies sich aber die „Geschwindigkeit des Lichtes“ im optisch dichteren Medium als kleiner (entsprechend unserer Phasen-Geschwindigkeit). Man kann sagen, daß das Verdikt über die Newtonsche Optik durch einen zweideutigen Gebrauch des Wortes „Geschwindigkeit“ entstellt wurde und der Revision bedarf.

Wir kommen zur numerischen Bestimmung des Brechungsindex. Integriert man Gl. (7) durch den Ansatz der ebenen Welle, so wird die Wellenzahl [die Größe k in Kap. I, § 1, Gl. (13)] gleich

der Wurzel aus dem Faktor von ψ . Da die Wellenlänge zur Wellenzahl umgekehrt proportional ist, folgt aus (7) sofort:

$$(8) \quad \mu = \frac{A}{\lambda} = \sqrt{\frac{E + V_0}{E}} = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E}}.$$

Die Beobachtungen von D. und G. geben die Möglichkeit, μ und damit V_0 empirisch zu bestimmen. Voraussetzung ist dabei natürlich, daß die einzelnen Beugungs-Maxima richtig gedeutet, d. h. den reflektierenden Netzebenen des Kristall-Innern in richtiger Weise zugeordnet sind. Die in der Tabelle benutzte Zuordnung ist verschieden von derjenigen Zuordnung, die D. und G. ursprünglich (Nature) gaben, und stimmt mit derjenigen überein, die sie in der endgültigen Publikation (Phys. Rev.) alternativ vorschlugen.

Tabelle 3.

E (Volt)	A (Å)	λ (Å)	μ	V_0 (Volt)
54	1,67	1,49	1,12	13
106	1,19	1,13	1,06	11,5
160	0,97	0,92	1,05	14
188	0,89	0,85	1,04	15
190				
310	0,70	0,68	1,03	16
370	0,64	0,62	1,03	25

In der ersten Spalte stehen die Voltzahlen für den einfallenden Elektronenstrahl; aus der Gesamtheit der Versuche wurden dabei nur einige Repräsentanten ausgewählt. Die Selektivität des Vorgangs und zugleich die räumliche Natur der Gitterwirkung kommt darin zum Ausdruck, daß jedes Beugungsmaximum nur bei einer bestimmten Geschwindigkeit (eben der in der ersten Spalte angegebenen) auftrat bzw. seine größte Stärke erreichte. Die zweite Spalte gibt die Wellenlänge außerhalb des Kristalls, berechnet nach der de Broglieschen Fundamental-Beziehung. Die dritte Spalte zeigt die davon verschiedene Wellenlänge im Innern des Kristalls, berechnet nach der Laueschen Theorie im Sinne der Gl. (3) (bzw. nach der damit identischen Bragg'schen Gleichung). Als Quotient von A und λ ergibt sich dann der Wert von μ , vierte Spalte; die durchschnittliche Abnahme von μ in der Reihenfolge von oben nach unten (wachsende Geschwindigkeiten) entspricht der Gl. (8), nach der sich ja μ um so mehr der 1 nähern soll, je größer E wird. Gl. (8) zeigt zugleich, wie bei bekanntem μ der Wert von V_0 , letzte Spalte

der Tabelle, zu berechnen ist. Der Mittelwert von V_0 aus allen Messungen von D. und G. ergibt sich ungefähr zu

$$V_0 = 15 \text{ Volt.}$$

Der so gefundene Wert von V_0 ist lehrreich für die Erkenntnis der Natur der Metalle. Gibt er uns doch nach obigem direkt die Austritts-Arbeit, die ein Elektron überwinden muß, wenn es aus dem Metall entweichen will, während der Richardson-Effekt nicht diese Austritts-Arbeit selbst liefert, sondern nur ihren Überschub gegen die Arbeit desjenigen Druckes, der von den Leitungselektronen im Innern des Metalls auf das austretende Elektron ausgeübt wird¹). Daß es möglich ist, durch Elektronenstrahlversuche die Arbeit V_0 einzeln zu bestimmen, liegt offenbar daran, daß die in das Metall hineingeschossenen Elektronen einem ganz anderen (höheren) Geschwindigkeits-Bereiche angehören als die Leitungselektronen. Dieser Umstand zeigt auch, daß das Paulische Prinzip (Kap. I, § 8), welches die Geschwindigkeits-Verteilung der Leitungselektronen beherrscht, die Bewegung der schnellen, hineingeschossenen Elektronen nicht einschränkt.

Wir können fragen, wie das Brechungsgesetz, das wir oben, Gl. (5), einfach aus der Optik übernommen haben, in der Physik der ψ -Wellen zu begründen sei. Die elektrodynamische Begründung ist hier natürlich nicht mehr stichhaltig; man ist aber auch nicht auf sie angewiesen. Denn das Brechungs-Gesetz ist — auch in der Optik — eine kinematische Beziehung, welche unabhängig ist von den besonderen, an der Oberfläche geltenden Grenzbedingungen. Es muß immer erfüllt sein, wenn nur die Phase der ψ -Wellen diesseits und jenseits der Oberfläche übereinstimmen soll. Denn die Ausbreitung dieser Phase ist durch den Wert von $k \sin \vartheta$ (k = Wellenzahl) bestimmt und die Gleichheit dieser Phasen-Ausbreitung auf beiden Seiten der Trennungsfäche involviert bereits das Brechungsgesetz.

Ein näheres Eingehen auf die Grenzbedingungen ist in der Optik erst dann nötig, wenn man die Fresnelschen Formeln für die Reflexions- und Brechungs-Koeffizienten der Licht-Intensität ableiten will. Man kann nach diesen Koeffizienten auch bei den Elektronen-Wellen fragen und braucht auch hier dazu bestimmte

¹) A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. 47, 1 (1928); vgl. insbesondere § 5.

Grenzbedingungen. Diese lauten, wie man durch sehr allgemeine Überlegungen zeigen kann:

$$\psi_1 = \psi_2, \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_1 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_2.$$

Die Tatsache, daß für den Übergang Vakuum \rightarrow Metall $\mu > 1$, also für den Übergang Metall \rightarrow Vakuum $\mu' = 1/\mu < 1$ ist, läßt Total-Reflexion bei solchen Elektronen vorhersehen, die unter hinreichend kleinem Winkel aus dem Innern des Metalls gegen die Oberfläche auftreffen. In der Tat zeigt sich dies in den Beobachtungen von D. und G.: Gewisse Elektronenstrahlen, die man auf Grund der unkorrigierten Laueschen Theorie erwarten sollte, werden im Äußern nicht beobachtet; überdies zeigen Elektronenstrahlen, die unter sehr kleinem Winkel austreten („grazing beams“ bei D. und G.), daß der Brechungsindex μ nicht kleiner als 1 sein kann, weil sonst ein gewisser leerer Winkelbereich vorhanden sein müßte, in dem keine Strahlen beobachtet werden könnten.

Mit dieser Skizze ist aber nur der erste Schritt zu einer vollständigen Theorie der Elektronen-Beugung im Kristall getan. So wie die feineren Züge der Röntgen-Interferenzen durch die kinematische Theorie von Laue noch nicht wiedergegeben werden, sondern die dynamische Theorie von Ewald¹⁾ erfordern, so muß man auch bei den Elektronen-Interferenzen im Kristall zu einer wellentheoretischen Theorie fortschreiten. Dazu hat man zunächst das im Metallgitter variable Potential V in eine dreifache Fourier-Reihe zu entwickeln und die Eigenfunktion ψ für die Gesamtheit der Elektronenwellen in entsprechender Form anzusetzen. Die Einführung des Brechungsindex μ läßt sich auf diese Weise in erster Näherung rechtfertigen. In zweiter Näherung findet man eine gewisse Breite für die Reflexions-Maxima und auch eine gewisse Verschiebung ihrer Lage gegenüber der elementaren Theorie. Aus der Schwächung, die die Elektronenwellen durch Reflexion erfahren, berechnet man die Anzahl der Netzebenen, die die Elektronenwelle durchlaufen kann; sie beträgt in den Versuchen von D. und G. etwa 10 bis 100 Schichten; von der Schwächung der Elektronenwelle durch unelastischen Zusammenstoß mit den Metall-Ionen ist dabei abgesehen. Durch letzteren wird die Zahl der durchlaufenen Schichten weiter verkleinert, im Falle von D. und G. vermutlich

¹⁾ P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519 (1918); vgl. auch Handb. d. Phys. **24**. Berlin, Julius Springer, 1926.

stark, da die von ihnen benutzten Geschwindigkeiten für den Anregungs-Prozeß günstig liegen. Schließlich läßt sich auch der Mittelwert des Potentials, also unsere Austritts-Arbeit V_0 rein theoretisch bestimmen, während wir sie oben empirisch aus den Beobachtungen entnommen haben. Dazu ist es nötig, für die Metall-Atome ein wellenmechanisches — mehr oder minder wasserstoff-ähnliches — Modell zu benutzen. Der so gefundene Wert von V_0 stimmt mit dem obigen Werte, 15 Volt für Nickel, recht gut überein, hängt aber noch davon ab, wieviel Elektronen man von dem einzelnen Metall-Atom als Leitungs-Elektronen abgespalten denkt. Die Möglichkeit, diese Zahl durch Vergleich mit den Beobachtungen zu bestimmen, zeigt eine besonders interessante, für die Theorie der Metalle bedeutsame Anwendung der Elektronenstrahl-Versuche. Näheres über die hier nur angedeutete verfeinerte Theorie wird eine ausführliche Arbeit von H. Bethe bringen.

B. Versuche von G. P. Thomson und anderen.

Wie schon in der Einleitung zu diesem § erwähnt, benutzt Thomson Folien von mikro-kristalliner Struktur — es handelte sich um Folien von Au, Al und Celluloid; ihre Dicke betrug nur etwa 300 Atomschichten. Beobachtet wurde hinter der Folie, die durch sie hindurchgegangenen Elektronenwellen wurden photographisch aufgenommen. Die Spannung war viel höher als bei D. und G., sie variierte bei den einzelnen Versuchen zwischen 17,5 und 61,2 kV. Die entsprechende Wellenlänge ist nach Gl. (1) 0,1 bis 0,05 Å. Die Höhe der Spannung (Größe von E) hat zur Folge, daß der Brechungsindex für die Thomson-schen Versuche merklich gleich 1 wird. Rechnen wir mit einem mittleren Werte $E = 30000$ Volt und mit dem oben für Ni gefundenen Wert $V_0 = 15$ Volt, so ergibt sich aus (8)

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{15}{30000}} = 1,0002.$$

Die Aufnahmen von Thomson haben durchaus den Charakter von Debye-Scherrer-Ringen, besonders die der Gold-Folie (unsere Figur 24), in der die Körnung offenbar hinreichend fein war. Bei Alu-

Fig. 24.



minium (hier nicht reproduziert) bildet die Aufnahme ein Mittel-ding zwischen einem Laue-Bild und einem Debye-Scherrer-Bilde; die Mikrokristalle scheinen hier nach der Oberfläche orientiert gewesen zu sein. Die Berechnung der Ring-Durchmesser bei Au stimmt innerhalb der Versuchsfehler mit denjenigen Werten überein, die sich aus den bekannten Kristall-Dimensionen von Au und aus Aufnahmen mit Röntgenstrahlen ergeben. Die Möglichkeit liegt vor, Kristall-Strukturen mit Elektronen-Wellen statt mit Röntgen-Wellen zu analysieren.

E. Rupp¹⁾ hat die Thomsonschen Versuche mit Elektronen geringerer Geschwindigkeit wiederholt. Zur Deutung²⁾ muß man dann auch hier einen Brechungsindex einführen und erhält dadurch, wie bei D. und G., Aufschluß über die Austrittsarbeit V_0 in den durchstrahlten Metallen.

Eine vorläufige Mitteilung von Tartakowsky³⁾ aus dem Leningrader Röntgen-Institut berichtet über den elektrometrischen Nachweis von Elektronen-Beugungs-Ringen an Folien.

§ 7.

Compton-Effekt.

Wie wir in Kap. 1, § 7 gezeigt haben, wird die von A. H. Compton entdeckte Änderung der Wellenlänge des Röntgen-Streulichtes und die damit verbundene Elektronen-Emission in vollkommen adäquater Weise durch die Korpuskular-Theorie der Lichtquanten dargestellt. Wir möchten diese Darstellung auch weiterhin als die eigentlich kausale Behandlung des Compton-Effektes ansehen. Aber sie gibt uns keine Antwort auf die hier besonders wichtigen Intensitäts-Fragen: Wie verhalten sich die Intensitäten der verschobenen zu der unverschobenen Linie? Wie hängen sie vom Streuwinkel ab? Wie steht es mit der Polarisation der verschobenen Compton-Linie? Wie groß ist die Anzahl der Compton-Elektronen für die verschiedenen Emissionswinkel? Die Antworten, die Compton und Debye auf diese Fragen geben, lauten verschieden (vgl. Anm. 2 in Kap. 1, S. 56 und Zusatz 3, S. 761). Hier greift nun wieder die Wellenmechanik als ideale statistische Methode ein.

¹⁾ Ann. d. Phys. 85, 981 (1928).

²⁾ Vgl. Rosenfeld und Witmer, Zeitschr. f. Phys. 49, 534 (1928).

³⁾ G. R. Acad. Sc. Leningrad (A), Nr. 1 (1928).

A. Die wellenmechanischen Äquivalente von Energie- und Impuls-Satz.

Daß die Wellenmechanik von der Comptonschen Wellenlängen-Änderung Rechenschaft geben könne, schien so lange zweifelhaft, als der Photo-Effekt noch nicht wellenmechanisch interpretiert war. Nachdem wir aber gelernt haben, das kontinuierliche Spektrum mit den Hyperbel-Bahnen und der Elektronen-Emission zu verknüpfen, ist auch die wellenmechanische Deutung des Compton-Effektes vorgezeichnet. Wir müssen nur nach einem Vorgange Ausschau halten, bei dem eine primäre Welle gleichzeitig zwei sekundäre Prozesse auslöst, von denen einer die Anregung einer Energiestufe des kontinuierlichen Spektrums, also Elektronen-Emission bedeutet. Diesen Vorgang erkennen wir mit G. Wentzel¹⁾ in dem Prozeß der „Smekalschen Sprünge“, vgl. § 3, D, Fig. 17a (Fig. 17b, in der das Atom in einem angeregten Anfangszustand vorausgesetzt wird, kommt für den Compton-Effekt nicht in Betracht). Wir ordnen die beiderlei Vorgänge einander nach dem folgenden Schema zu:

Tabelle 4.

Smekal-Sprünge	$h\nu$ Energie-Element des auffallenden Lichtes	$h\nu_{kl} = E_l - E_k$ Anregungs-Energie des Atoms	$\nu^* = \nu - \nu_{kl}$ inkohärente, nach Rot verschobene Streustrahlung
Compton-Effekt	$E = h\nu$ Energie-Element der primären Röntgen-Strahlung und der unverschobenen Comptonschen Streustrahlung	$h\nu_{kl} = E_l - E_k$ $E_l > 0$, Energie im kontinuierlichen Spektrum = Energie des Rückstoß-Elektrons. $E_k < 0$, Energie im diskontinuierl. Spektrum, insbes. im Grundzustande des Atoms	$\nu^* = \nu - \nu_{kl}$ Comptonsche, nach der langwelligen Seite verschobene Streustrahlung

¹⁾ Zur Theorie des Compton-Effektes, I und II. Zeitschr. f. Phys. 43, 1 und 779 (1927). Vgl. auch die früheren Arbeiten von W. Gordon, ebenda 40, 117 (1926); E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 82, 257 (1927); O. Klein, Zeitschr. f. Phys. 41, 407 (1927); G. Breit, Phys. Rev. 27, 362 (1926); P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 111, 405 (1926). Der Fortschritt von Wentzel besteht darin, daß er gebundene Elektronen betrachtet, während die genannten anderen Autoren freie Elektronen behandelt hatten.

Unser Schema zeigt, daß die Frequenz-Änderung ν_{kl} im Compton-Effekt aus zwei Energie-Beträgen hervorgeht: aus der Energie E_l der Elektronen-Emission und aus der Ablösungs-Arbeit ($-E_k$) des emittierten Elektrons. Gleichzeitig zeigt unser Schema, daß die wellenmechanische Interpretation des Compton-Effektes die eine Grundlage der korpuskularen Theorie übernimmt: den Energie-Satz; in der Tat ist die hier gezogene Frequenz-Bilanz nichts anderes als eine Energie-Bilanz. Daß auch die andere Grundlage der Korpuskular-Theorie, der Impuls-Satz, in der wellenmechanischen Interpretation zur Geltung kommt, werden wir alsbald sehen.

Wir berechnen die Intensität der Streustrahlung beim Compton-Effekt nach der in § 3 entwickelten Formel (36). Dabei werden wir nur das erste Glied der rechten Seite (Schwingungszahl $\nu^* = \nu - \nu_{kl}$) zu berücksichtigen haben, weil das zweite Glied ($\nu^* = \nu + \nu_{kl}$), wie oben bemerkt, einem angeregten Anfangszustande entspricht. Die Formel lautet ausgeschrieben mit Rücksicht auf Gl. (35) daselbst:

$$(1) \quad M = \frac{h i}{4 \pi c} \frac{e^2}{m} a e^{2 \pi i \nu^* t} \sum_j \left(\frac{A_{j l}^{-*} Q_{k j}}{E_l - E_j - h \nu} - \frac{A_{j k}^{+} Q_{l j}^{*}}{E_k - E_j + h \nu} \right).$$

Wir werden mit Wentzel annehmen, daß das emittierte Elektron schwach gebunden sei, verglichen mit der Energie $h \nu$ der einfallenden Röntgenstrahlung, $|E_k| \ll h \nu$, und daß entsprechendes für alle in (1) wesentlich vorkommenden Energie-Niveaus E_j gelte, $|E_j| \ll h \nu$, einschließlich der Energie-Niveaus im kontinuierlichen Spektrum, insbesondere der Energie E_l des Rückstoß-Elektrons. Dann können wir in (1) die Nenner ersetzen durch $\mp h \nu$ und erhalten

$$(2) \quad M = \frac{1}{4 \pi i} \frac{e^2}{m} \frac{a}{c \nu} e^{2 \pi i \nu^* t} \sum_j (A_{j l}^{-*} Q_{k j} + A_{j k}^{+} Q_{l j}^{*}).$$

Jetzt läßt sich die Summation nach j bequem ausführen. Nach (9) in § 3 gilt [wir haben in (9) das obere Vorzeichen zu wählen und A doppelt zu indizieren; die Wellenlänge l bezeichnen wir weiterhin mit λ , um Verwechslung mit dem Index l zu vermeiden, ebenso schreiben wir λ^* statt l^*]:

$$(3) \quad \begin{cases} \frac{\partial \psi_k}{\partial y} e^{-2 \pi i \frac{x}{\lambda}} = \sum A_{j k}^{+} \psi_j, \\ \frac{\partial \psi_l^{*}}{\partial y} e^{-2 \pi i \frac{x}{\lambda}} = \sum A_{j l}^{-*} \psi_j^{*}. \end{cases}$$

Die Summe rechterhand bedeutet in beiden Gln. sowohl eine Summation über das diskrete wie eine Integration über das kon-

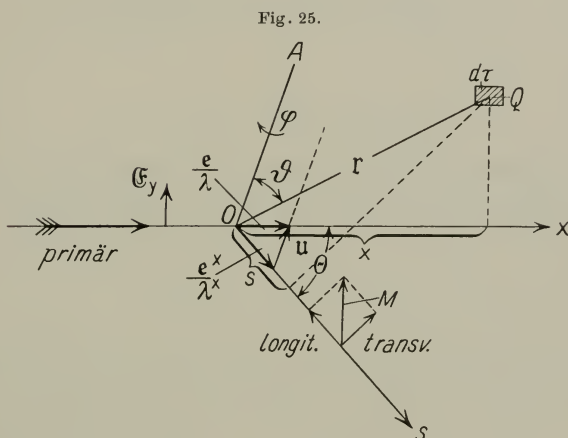
tinuierliche Spektrum. Ferner ergibt sich aus der Definition (34) in § 3, daß die Größen Q_{kj} bzw. Q_{lj}^* Entwicklungs-Koeffizienten einer einfachen Funktion sind, nämlich:

$$(4) \quad \begin{cases} q e^{2\pi i \frac{s}{\lambda^*}} \psi_k = \sum Q_{kj} \psi_j, \\ q e^{2\pi i \frac{s}{\lambda^*}} \psi_l^* = \sum Q_{lj}^* \psi_j^*. \end{cases}$$

Indem wir die Gln. (3) und (4) passend miteinander multiplizieren und über den Koordinatenraum integrieren, entsteht:

$$\int q e^{2\pi i \left(\frac{s}{\lambda^*} - \frac{x}{\lambda}\right)} \left(\frac{\partial \psi_k}{\partial y} \psi_l^* + \frac{\partial \psi_l^*}{\partial y} \psi_k \right) d\tau = \sum (A_{jk}^+ Q_{lj}^* + A_{jl}^- Q_{kj}).$$

Denn wenn wir die Produkte derjenigen Summen integrieren, die in der letzten Gleichung ursprünglich rechts stehen würden, so



bleiben wegen der Orthogonalität der ψ_j nur die Glieder mit $\psi_j \psi_j^*$ stehen und diese geben wegen der Normierungs-Bedingung bei der Integration 1.

Unsere Formel (2) für M wird daraufhin

$$(5) \quad M = \frac{1}{4\pi i} \frac{e^2}{m} \frac{a}{c v} e^{2\pi i v^* t} \int q \frac{\partial}{\partial y} (\psi_k \psi_l^*) e^{2\pi i \left(\frac{s}{\lambda^*} - \frac{x}{\lambda}\right)} d\tau.$$

Der Vektor-Charakter von M steckt in dem Faktor $q = x, y, z$ unter dem Integral-Zeichen. x ist die Richtung der primären Röntgen-Strahlung, y die Richtung der primären elektrischen Feld-Komponente sowie des Vektorpotentials \mathfrak{A} , entsprechend § 3, Gl. (1)

und (1a), a die Amplitude des Vektor-Potentials. s bedeutet den optischen Weg in Richtung der gestreuten Strahlung, vom Atom-Mittelpunkt aus gezählt, wie in § 3, D erklärt wurde; die Richtung von s ist die Beobachtungs-Richtung für die Streustrahlung.

Bei Ausführung der Integration in (5) verfahren wir ähnlich wie in § 5, Fig. 21. e sei der Einheits-Vektor in Richtung der x -Achse (primäre Strahlung), e^* der Einheitsvektor in Richtung des optischen Weges s (Streu-Strahlung), Q sei der Integrations-Punkt, im Integrations-Element $d\tau$ gelegen, und $r = OQ$. Dann ist

$$x = (e, r), \quad s = (e^*, r)$$

und daher

$$(6) \quad \frac{s}{\lambda^*} - \frac{x}{\lambda} = \left(\frac{e^*}{\lambda^*} - \frac{e}{\lambda}, r \right).$$

Wir führen mit Wentzel ein Koordinaten-System r, ϑ, φ ein, welches zur Polar-Achse den Vektor u hat (Fig. 25), wo:

$$(7) \quad u = \frac{e^*}{\lambda^*} - \frac{e}{\lambda}.$$

ϑ bedeutet also den Winkel zwischen $r = OQ$ und dieser Achse OA , φ den um diese Achse gezählten Winkel. Dann können wir Gl. (6) nach der Bedeutung des skalaren Produktes schreiben

$$(8) \quad \frac{s}{\lambda^*} - \frac{x}{\lambda} = |u| r \cos \vartheta.$$

Die Eigenfunktion ψ_k können wir als Grundzustand des Atoms kugelsymmetrisch rechnen; ψ_l wird als Eigenfunktion im kontinuierlichen Spektrum gemäß Gl. (2) in Kap. I, § 7, eine Winkel-Abhängigkeit $f(\vartheta, \varphi)$ besitzen. Benutzen wir die Wasserstoff-Formeln aus Kap. I, § 7, Tabelle 1 von S. 84 und die dortige asymptotische Darstellung aus Gl. (24), so wird

$$(9) \quad \begin{cases} \psi_k = \dots e^{-k_1 r}, & \psi_l^* = \dots f(\vartheta, \varphi) \frac{1}{r} e^{\pm i k_2 r}, \\ k_1 = \frac{1}{a}, & k_2 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2 m E_l}. \end{cases}$$

Es ergibt sich

$$(9a) \quad \frac{\partial}{\partial y} \psi_k \psi_l^* \sim \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial y} e^{(-k_1 \pm i k_2) r} f(\vartheta, \varphi)$$

bei asymptotischer Ausführung der Differentiation und Streichung des unwesentlichen Faktors $(-k_1 \pm ik_2)$; denn die Glieder mit $\frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \frac{\partial \varphi}{\partial y}$ verschwinden stärker mit $\frac{1}{r}$ als das hingeschriebene. Da die Koordinate q mit r proportional und

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r}$$

von r unabhängig ist, wird auch

$$(10) \quad \frac{q}{r} \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{q}{r} \frac{y}{r} = f_1(\vartheta, \varphi)$$

von r unabhängig. Das in (5) auszuführende Integral nach r heißt nun wegen (8), (9a) und (10)

$$\int_0^\infty r^2 dr e^{(-k_1 \pm ik_2 + 2\pi i |u| \cos \vartheta) r}$$

und liefert

$$(11) \quad \frac{2}{(-k_1 \pm ik_2 + 2\pi i |u| \cos \vartheta)^3}$$

Sodann ist die Integration nach ϑ und φ auszuführen, nämlich nach (5), (10) und (11)

$$(12) \quad \iint \frac{F(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{(a + b \cos \vartheta)^3} \dots \begin{cases} a = -k_1 \pm ik_2, & b = 2\pi i |u|, \\ F(\vartheta, \varphi) = f(\vartheta, \varphi) \cdot f_1(\vartheta, \varphi). \end{cases}$$

Hier läßt sich die Funktion $F(\vartheta, \varphi)$ nach Kugelflächenfunktionen $P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$ entwickeln; wenn wir gleich nach φ integrieren und noch $x = \cos \vartheta$ setzen, so löst sich (12) auf in eine Summe über l von Integralen der Form:

$$(13) \quad \int_{-1}^{+1} \frac{P_l^0(x) dx}{(a + bx)^3}$$

Wir integrieren partiell und behalten nur das Glied mit der höchsten negativen Potenz von $a + bx$ bei, das für uns allein ausschlaggebend ist, wie wir sogleich sehen werden; es lautet:

$$\text{Const.} \cdot \frac{1}{(a \pm b)^2},$$

ist also nach (12) proportional mit:

$$(14) \quad (-k_1 \pm ik_2 \pm 2\pi i |u|)^{-2}.$$

Rechterhand können wir k_1 gegen k_2 vernachlässigen, wenn wir nur Rückstoß-Elektronen von einigermaßen großer, beobachtbarer Geschwindigkeit berücksichtigen wollen. Wir haben nämlich nach (9)

$$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 = \frac{8\pi^2 m a^2}{h^2} E_l,$$

also mit $a = h^2/4\pi^2 m e^2$ (Wasserstoff-Radius) und $|E_k| = 2\pi^2 m e^4/h^2$ (Ionisations-Arbeit bei Wasserstoff = Energiebetrag des Grundzustandes):

$$(15) \quad \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 = \frac{E_l}{|E_k|}.$$

Sofern also die Energie E_l des Rückstoß-Elektrons ein Vielfaches der Ablösungs-Arbeit $|E_k|$ ist, wird auch k_2 ein Vielfaches von k_1 und die rechte Seite von (14) reduziert sich auf

$$(16) \quad -\frac{h^2}{4\pi^2} \left(\sqrt{2mE_l} \pm h \left| \frac{e^*}{\lambda^*} - \frac{e}{\lambda} \right| \right)^{-2}.$$

Nun ist $\sqrt{2mE_l}$ mit $E_l = mv^2/2$ der Impuls mv des Rückstoß-Elektrons. Also sind auch die anderen Glieder derselben Klammer Impulsgrößen, nämlich

$$(16a) \quad \left\{ \begin{array}{l} e \frac{h}{\lambda} = e \frac{h\nu}{c} = p = \text{Impuls der primären Strahlung,} \\ e^* \frac{h}{\lambda^*} = e^* \frac{h\nu^*}{c} = p^* = \text{Impuls der sekundären Strahlung.} \end{array} \right.$$

Nullsetzen der Klammer bei Benutzung des unteren Vorzeichens in (16) bedeutet also Erhaltung der Größe des Impulses: der Impuls des Rückstoß-Elektrons wird bestritten aus dem vektoriellen Unterschied der primären und sekundären Strahlung:

$$(17) \quad mv = \left| \vec{p} - \vec{p}^* \right|.$$

Diesem Nullsetzen entspricht ein scharfes Maximum im Ausdrucke (14) und daher auch im Ausdrucke (5) für das Moment und in der Stärke der Streustrahlung. Unter dem sekundären Impuls p^* in Gl. (17) ist also speziell derjenige Impuls zu verstehen, der dem Maximum des ausgestrahlten sekundären Spektrums entspricht. Daher gilt die Compton-Debyesche Formel (Kap. I, S. 56, $\Delta\lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \Theta/2$) in Strenge für den Wellenlängen-Unterschied, den eben dieses Maximum gegenüber der primären Wellenlänge besitzt.

In (17) haben wir nur einen Teil des Impuls-Satzes wellenmechanisch abgeleitet, da wir nur die Größe des Impulses mv , nicht auch seine Richtung aus den Strahlungs-Impulsen \vec{p} und \vec{p}^* berechnet haben. Darin liegt eine gewisse Lücke unserer Darstellung. Allerdings genügt dieser Teil des Impuls-Satzes zusammen mit dem Energie-Satz, um daraus die Comptonsche Wellenlängen-Änderung $\Delta\lambda$ zu bestimmen, vgl. Zusatz 3, Gl. (1) und (3) bzw. (1') und (3'), wo wir gerade nur die jetzt wellenmechanisch wiedergefundenen Gleichungen benutzt haben, nämlich den Energie-Satz und denjenigen Teil des Impuls-Satzes, der sich auf die Größe des Impulses bezieht, während wir die Richtungs-Gleichheit der beiden Impulse dort nicht benötigten.

Aber die Beobachtungen¹⁾ machen es wahrscheinlich, daß der Impulssatz in seinem vollen vektoriellen Umfang beim Compton-Effekt zur Geltung kommt.

Das zeigen auch diejenigen theoretischen Behandlungen (Gordon, Schrödinger, vgl. Anm. 1 von S. 251), welche mit freien Elektronen operieren. Dabei wird der Impuls-Satz scharf erfüllt. Es ist begreiflich, daß bei unserer bzw. der Wentzelschen Behandlung, wo es sich um gebundene Elektronen handelt, der Impuls-Satz nur unscharf herauskommt. Denn das Elektron kann einen Teil seines Impulses dem Atom entnehmen, und dieser Teil ist, wie alle atomaren Geschehnisse, nur statistisch bestimmt. Zur Vervollständigung unserer Behandlung müßte gezeigt werden, daß diese statistische Unschärfe des Impuls-Satzes bei abnehmender Bindungs-Energie zu Null abnimmt.

B. Breite der verschobenen Compton-Linie, Polarisation, Intensität.

Der Übergang von (14) zu (16) zeigt, daß das Maximum der verschobenen Intensität um so schärfer sein wird, je kleiner k_1 , d. i. die Ablösungsarbeit J ist. Wenn wir k_1 nicht vernachlässigen

¹⁾ A. H. Compton und A. W. Simon, Phys. Rev. 25, 306 (1925). Auch Beobachtungen von F. Kirchner, vgl. unten, kann man in demselben Sinne deuten. Wichtige Beobachtungen von Bothe und Geiger zeigen zwar das gleichzeitige Auftreten von Rückstoß-Elektronen und gestreuter Strahlung, sagen aber über die Richtungs-Abhängigkeit beider Prozesse nichts aus. Wie wir hören, scheinen allerdings neueste Beobachtungen im Comptonschen Laboratorium die Compton-Simonsche Richtungs-Zuordnung nicht zu bestätigen.

dürfen, wird das Maximum des Ausdrucks (14) nicht unendlich scharf, sondern abgeflacht, ähnlich den bekannten Verhältnissen bei einem Resonanz-Maximum mit Dämpfungsglied. Eine ausgeprägte Compton-Linie können wir nur bei den äußeren Elektronen erwarten, deren Energie in der Größenordnung der Ablösungsarbeit beim Wasserstoff-Atom ($|E_k| = 13,5$ Volt) liegt; die fester gebundenen Elektronen der K-, L- ... Schale schwerer Atome geben nur verwaschene Schwärzung, keine ausgeprägte Linie. Damit stimmt die von Compton¹⁾ vertretene Ansicht überein, daß die Rückstoß-Elektronen (nahezu) freie Elektronen sind, die Photo-Elektronen gebundene. Natürlich kommt es nicht auf die absolute Größe der Ablösungsarbeit an, sondern auf ihre Größe relativ zur Größe des primären Lichtquants. Bei harter Primär-Strahlung wird die verschobene Linie nach der Theorie schärfer als bei weicher Primär-Strahlung²⁾, gleicher Streukörper vorausgesetzt [vgl. die Berechnung von $E_l / |E_k|$ in Gl. (28) am Ende dieses §].

Es wäre verkehrt, anzunehmen, daß die Schärfe der Compton-Linie mit wachsendem Atomgewicht des Streukörpers abnehmen müßte. Denn die Bindungs-Festigkeit der äußeren Elektronen geht keineswegs mit dem Atomgewicht der Elemente, sondern bleibt im Durchschnitt des periodischen Systems konstant. (Bei den Alkalien fällt sie sogar in der Reihe Li bis Cs ab, vgl. Kap. 7, Tabelle 50 von S. 525). Tatsächlich zeigen Ionisationskammer-Beobachtungen von Woo³⁾ an einer großen Reihe verschiedener Streukörper (von Li bis Cu) und photographische Aufnahmen von P. A. Ross⁴⁾ keine Abnahme der Linienschärfe mit dem Atomgewicht.

Die Polarisation der Compton-Strahlung erkennt man am besten, wenn man das Integral (5) durch partielle Integration nach y umformt. Für $q = y$ ergibt sich so eine andere Form der Abhängigkeit als für $q = x$ oder $= z$, nämlich:

$$(18) \quad M_x = N_x, \quad M_y = M + N_y, \quad M_z = N_z.$$

¹⁾ Phys. Rev. 31, 59 (1928).

²⁾ Wentzel teilt (l. c., S. 5) experimentelle Anzeichen dafür mit.

³⁾ A. H. Compton und Y. H. Woo, Proc. Nat. Acad. 10, 271 (1924); vgl. auch A. H. Compton, X-Rays and Electrons, New York 1926, S. 268.

⁴⁾ Proc. Nat. Acad. 10, 304 (1924), sowie A. H. Compton, l. c., S. 269.

Hier entsteht M durch Differentiation des Faktors q unter dem Integralzeichen in (5) nach y . Läßt man den Faktor vor dem Integralzeichen fort, so hat man:

$$(19) \quad M = - \int \psi_k \psi_l^* e^{2\pi i \left(\frac{s}{\lambda^*} - \frac{x}{\lambda} \right)} d\tau.$$

Andererseits entsteht N , wenn man den Exponenten von e unter dem Integralzeichen in (5) nach y differenziert, wobei sich als Faktor ergibt:

$$\frac{2\pi i}{\lambda^*} \frac{\partial s}{\partial y} = \frac{2\pi i}{\lambda^*} \cos(s, y).$$

Für N erhält man so ($q = x, y, z$):

$$(20) \quad N_q = - \frac{2\pi i}{\lambda^*} \cos(s, y) \int q \psi_k \psi_l^* e^{2\pi i \left(\frac{s}{\lambda^*} - \frac{x}{\lambda} \right)} d\tau.$$

Bei ganz oberflächlicher Abschätzung können wir sagen, daß N zu M sich verhält wie \bar{q} zu λ^* , unter \bar{q} einen über die Ausdehnung des Atoms genommenen Mittelwert des Radiusvektors q verstanden (einen mittleren Radius der retardierten Ladungsdichte $\rho_k l$). Wir schließen daraus, daß bei nicht zu harter Röntgenstrahlung gelten wird: $|N| \ll |M|$, also auch $|M_x, M_z| \ll |M_y|$. Das heißt: Die Comptonsche Streustrahlung wird im wesentlichen die gleiche Polarisation zeigen, wie die primäre Röntgenstrahlung, soweit dies mit der Transversalität der Streustrahlung verträglich ist. Wir müssen uns ja, um die Polarisation der Streustrahlung zu ermitteln, das erregende Moment in zwei Komponenten zerlegen (vgl. Fig. 25, S. 253), eine longitudinale nach der Ausstrahlungs-Richtung s und eine transversale senkrecht dazu. Nach den allgemeinen Regeln der Elektrodynamik liefert nur diese transversale Komponente des Momentes Strahlung in der s -Richtung. Beobachten wir insbesondere in der Richtung $\Theta = \pi/2$, nämlich in der y -Achse, und ist, wie wir bisher angenommen haben, die primäre Strahlung nach dieser Richtung polarisiert, so wird die transversale Komponente von M und daher auch die Intensität der verschobenen Compton-Linie gleich Null. Dasselbe gilt natürlich von der unverschobenen Linie des Streulichtes. Anders ausgedrückt: Die Polarisations-Verhältnisse in der verschobenen und unverschobenen Linie sind gleich. Handelt es sich nicht um polarisierte, sondern um unpolarisierte primäre Strahlung, so daß neben \mathfrak{E}_y eine primäre Komponente \mathfrak{E}_z vorhanden ist, so wird die Compton-Linie, ebenso wie die gewöhnliche Streulinie, bei der Beobachtung in der y -Richtung vollständig nach der z -Richtung polarisiert sein, und umgekehrt.

Den experimentellen Beweis hierfür liefern sehr schöne Versuche von H. Kallmann und H. Mark¹⁾, bei denen die Intensität der verschobenen Linie mit der der unverschobenen Linie in der Umgebung des Streuwinkels $\Theta = \pi/2$ verglichen wird, nachdem beide an einem Kristall reflektiert waren. Es ergab sich konstantes Verhältnis beider, also gleiche Polarisation. Die Methode ist der klassischen Anordnung von Barkla (vgl. Kap. I, § 5, S. 29) nachgebildet. Einen indirekten Beweis für die Polarisation der verschobenen Compton-Linie geben Beobachtungen der zugehörigen Rückstoß-Elektronen in der Wilson-Kammer von F. Kirchner²⁾.

Die Beobachtungen von Kallmann und Mark sind mit ziemlich weichen Röntgenstrahlen (*K*-Serie von Zink) angestellt. In diesem Falle ist die Vernachlässigung von *N* gegen *M* in unserer Gl. (18) berechtigt. Bei härteren Strahlen muß natürlich *N* berücksichtigt werden; der Winkel vollständiger Polarisation (verschwindender Intensität der parallelen Komponente) scheint aber auch dann bei $\pi/2$ zu liegen³⁾, entgegen früheren halb-klassischen Überlegungen mit dem sogenannten „Ersatz-Elektron“.

Zu den Intensitäts-Fragen übergehend, berechnen wir zunächst mit Wentzel die gesamte Streustrahlung, d. h. die Summe der Intensitäten *J*, die bei Übergängen vom Grundniveau *k* nach allen möglichen Niveaus *l* des kontinuierlichen und des diskontinuierlichen Spektrums ausgestrahlt werden. Wir benutzen dabei den vereinfachten Wert (19) des Momentes, den wir jetzt M_{kl} nennen wollen, und lassen, wie in (19), den Faktor vor dem Integral-Zeichen fort. Wir haben dann

$$(21) \quad \sum J = \sum_l |M_{kl}|^2 = \sum_l \int \psi_k \psi_l^* e^{i\eta} d\tau \cdot \int \psi_k^* \psi_l e^{-i\eta} d\tau,$$

mit der Abkürzung

$$\eta = 2\pi \left(\frac{s}{\lambda^*} - \frac{x}{\lambda} \right).$$

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. **36**, 120 (1926); vgl. auch den zusammenfassenden Bericht derselben Autoren in Bd. V der „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“, Springer 1926.

²⁾ Phys. Zeitschr. **27**, 385 (1926).

³⁾ Dies wurde zunächst theoretisch von Dirac in der S. 251 zitierten Arbeit gezeigt und dann unter Leitung von Compton experimentell bestätigt durch C. S. Barnett und J. A. Bearden, Phys. Rev. **29**, 352 (1927).

Als Wert von (21) ergibt sich einfach 1. Zum Beweise verfahren wir ähnlich wie in den Gln. (3). Wir entwickeln nämlich die zwei Funktionen

$$(22) \quad f = \psi_k e^{+i\eta} \quad \text{und} \quad g = \psi_k^* e^{-i\eta}$$

nach dem vollständigen System der Eigenfunktionen ψ_l :

$$(23) \quad f = \sum A_{kl} \psi_l, \quad g = \sum B_{kl} \psi_l^*$$

und finden daraus durch Multiplikation und Integration über den Koordinaten-Bereich mit Rücksicht auf Orthogonalität und Normierung der Eigenfunktionen:

$$(24) \quad \int f g d\tau = \sum_l A_{kl} B_{kl}.$$

In unserem Falle wird die linke Seite wegen (22)

$$\int \psi_k \psi_k^* d\tau = 1;$$

andererseits wird die rechte Seite von (24) mit der rechten Seite von (21) identisch. Denn nach (23) ist:

$$A_{kl} = \int f \psi_l^* d\tau = \int \psi_k \psi_l^* e^{i\eta} d\tau,$$

$$B_{kl} = \int g \psi_l d\tau = \int \psi_k^* \psi_l e^{-i\eta} d\tau.$$

Gl. (21) zusammen mit (24) sagt also in der Tat aus, daß die Gesamtintensität $\Sigma J = 1$ wird, wie behauptet wurde.

Wir bemerken noch, daß Gl. (24) eine verallgemeinerte Form der sogenannten „Vollständigkeits-Relation“ darstellt, auf welche schon in § 1, A, vgl. die Anm. S. 173, angespielt wurde.

Für sehr lange Wellen, wo $\eta = 0$ wird, hat man ersichtlich $M_{kl} = 0$ oder 1, je nachdem $l \neq k$ oder $= k$ ist. Die Summe (21) besteht dann nur aus dem einen Gliede 1. In diesem Falle geht offenbar die hier berechnete Intensitäts-Summe in die klassisch berechnete Intensität der Streustrahlung über. Da aber der Wert 1 der Summe, wie wir gezeigt haben, allgemein gilt [solange nämlich unsere Vernachlässigung des Bestandteiles N , Gl. (18), zulässig ist], so bleibt auch das Resultat bestehen, daß die ausgestrahlte Intensität, in der Summe über alle Energieniveaus l genommen, den klassischen Wert behält, unabhängig von der Wellenlänge der primären Strahlung. Man kann das prüfen, wenn man in (5) den vor dem Integralzeichen stehenden Faktor, der in (19) fortgelassen war, sowie die Bedeutung von a

[Amplitude des Vektorpotentials, Gl. (1) in § 3] berücksichtigt. Außer der Unabhängigkeit von der Wellenlänge scheint sich auf diese Weise allerdings auch die Unabhängigkeit der Intensität vom Streuwinkel zu ergeben, entgegen der klassischen Theorie der Streuung. Man muß aber im Auge behalten, daß nur die zur Streurichtung Θ transversale Komponente von M zur Ausstrahlung beiträgt, daß also tatsächlich bei der Komponenten-Bildung der Faktor $\sin \Theta$, bei der Intensität der Faktor $\sin^2 \Theta$ auftritt, wie es nach der klassischen Streuformel sein muß.

Für sehr kurze Wellenlängen ist unsere Rechnung unzulänglich; wie schon bei der Polarisierung hervorgehoben, darf dann der Bestandteil N des Momentes nicht mehr neben M vernachlässigt werden. Deshalb versagt die klassische Streuformel für γ -Strahlen; der Streu-Koeffizient nähert sich dem Werte Null (vgl. Zusatz 3, S. 761). Der Grund hierfür ist der, daß bei der Integration über das Atom die Zonen verschiedenen Vorzeichens von $\frac{\cos}{\sin} \eta$ sich gegenseitig durch Interferenz aufheben. Dies wurde für die unverschobene Linie von J. A. Stratton¹⁾ rechnerisch näher ausgeführt.

Indem wir in (21) die Summe aller Übergänge $k \rightarrow l$ berechneten, haben wir auch den „Übergang“ $k \rightarrow k$ mitgezählt. Dieser entspricht der gewöhnlichen Streuung, d. h. der unverschobenen Linie beim Compton-Effekt oder, im Sinne des § 3 ausgedrückt, der gewöhnlichen, durch Smekal-Sprünge nicht modifizierten Dispersion. Wir bestimmen also die Intensität der unverschobenen Linie in gleicher Näherung wie bisher aus dem „Diagonal-Matrix-Element“:

$$(25) \quad M_{kk} = \int \psi_k \psi_k^* e^{i\eta} d\tau.$$

Tragen wir den Wert von ψ_k aus (9) ein unter Hinzufügung des Normierungsfaktors (vgl. Tabelle 1 von S. 84):

$$\psi_k = \sqrt{\frac{k_1^3}{\pi}} e^{-k_1 r},$$

so haben wir also zu bilden:

$$M_{kk} = \frac{k_1^3}{\pi} \int e^{-2k_1 r + i\eta} d^3\tau.$$

¹⁾ Helvetica physica acta 1, 47 (1928).

Wir benutzen die frühere Abkürzung (8) und dasselbe Koordinaten-System r, ϑ, φ wie in Fig. 25. Es entsteht

$$\begin{aligned}
 M_{kk} &= 2 k_1^3 \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^\infty e^{(-2k_1 + 2\pi i |u| \cos \vartheta)r} r^2 dr \\
 &= 4 k_1^3 \int_0^\pi \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{(-2k_1 + 2\pi i |u| \cos \vartheta)^3} \\
 &= 4 k_1^3 \int_{-1}^{+1} \frac{dx}{(a + b x)^3} \cdots \begin{cases} x = \cos \vartheta \\ a = -2k_1 \\ b = 2\pi i |u| \end{cases} \\
 &= \frac{2 k_1^3}{b} \left(\frac{1}{(a-b)^2} - \frac{1}{(a+b)^2} \right) = - \left(1 + \frac{\pi^2 |u|^2}{k_1^2} \right)^{-2}.
 \end{aligned}$$

Aus Gl. (14) ist zu ersehen, daß für das Maximum der verschobenen Linie gilt: $2\pi |u| = k_2$. Also können wir auch schreiben

$$|M_{kk}| = \left(1 + \frac{k_2^2}{4 k_1^2} \right)^{-2}$$

oder wegen (15)

$$(26) \quad |M_{kk}| = \left(1 + \frac{E_l}{4 |E_k|} \right)^{-2}.$$

Die Intensität der unverschobenen Linie ist um so geringer, je kleiner die Bindungs-Energie $|E_k|$ im Verhältnis zur Rückstoß-Energie E_l ist (genauer gesagt, zu derjenigen Rückstoß-Energie, die dem Maximum der verschobenen Linie entspricht).

Dieses Resultat, das nach der früheren Bedeutung von $|E_k|$ zunächst für das Wasserstoff-Elektron abgeleitet war, überträgt sich auf die verschiedenen Elektronen der anderen Atome.

Aus (26) folgt nun sofort das Intensitäts-Verhältnis von verschobener und unverschobener Linie. Da nämlich die Intensität allgemein durch das Quadrat des Moments gemessen wird und da die Intensitäts-Summe gleich 1 ist, erhalten wir für das fragliche Verhältnis:

$$(27) \quad \frac{1 - M_{kk}^2}{M_{kk}^2} = \left(1 + \frac{E_l}{4 |E_k|} \right)^4 - 1.$$

Zur weiteren Ausrechnung entnehmen wir der Tabelle von S. 251

$$E_l - E_k = h(\nu - \nu^*), \quad \frac{E_l}{|E_k|} = -1 + \frac{\nu - \nu^*}{\nu_k},$$

wenn $\nu_k = |E_k|/h$ die Ionisierungs-Frequenz im Zustande E_k bedeutet. Weiter setzen wir $\nu_k = c/\lambda_k$ und drücken die Comptonsche Frequenzänderung $\nu - \nu^* = -\Delta\nu$ durch die zugehörige Wellenlängenänderung $\Delta\lambda$ aus:

$$\nu - \nu^* = c \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} = c \frac{2\lambda_0}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\Theta}{2}.$$

Somit

$$(28) \quad \frac{E_l}{|E_k|} = -1 + \frac{2\lambda_0\lambda_k}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\Theta}{2}$$

und

$$(29) \quad \frac{1 - M_{kk}^2}{M_{kk}^2} = \left(\frac{3}{4} + \frac{\lambda_0\lambda_k}{2\lambda^2} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \right)^4 - 1.$$

Hier setzen wir ein:

$$\lambda_0 = 24 \cdot 10^{-3} \text{ \AA} \text{ (Kap. 1, S. 57),}$$

$$\lambda_k = 10^3 \text{ \AA} \text{ (ungefähre Grenze der Lyman-Serie),}$$

$$\lambda = 1,5 \text{ \AA} \text{ (Kupfer-K-Strahlung).}$$

Dann wird für $\Theta = \pi/2$

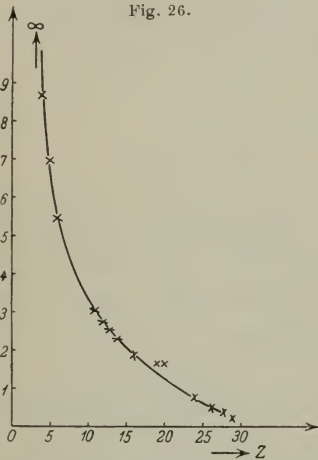
$$\frac{\lambda_0\lambda_k}{2\lambda^2} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \sim 2,7, \quad \frac{1 - M_{kk}^2}{M_{kk}^2} \sim 140.$$

Die meiste Intensität geht also in die verschobene Linie. Dies gilt um so mehr, je härter die primäre Strahlung und je größer der Streuwinkel Θ ist.

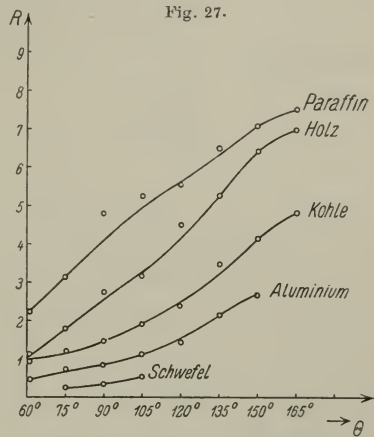
Betrachten wir aber die Elektronen der inneren Atomshalen, so wird für diese die Ablösungsarbeit wesentlich größer und λ_k entsprechend kleiner. Rechnen wir mit einem zehnmal kleineren λ_k , so ergibt sich unter sonst gleichen Annahmen für unser Intensitäts-Verhältnis der Wert 0,08, d. h. der Hauptteil der Intensität geht in die unverschobene Linie. Überdies wird, wie wir am Anfang dieses Abschnitts sahen, gleichzeitig die verschobene Linie verwaschen; sie entzieht sich also der Beobachtung sowohl wegen ihrer geringen Intensität als auch wegen ihres diffusen Charakters. Auch dieses Ergebnis entspricht der Comptonschen Anschauung, daß die verschobene Linie und das Rückstoß-Phänomen wesentlich von den freien (lose gebundenen) Elektronen herrühren. Die Streuung an den fester gebundenen Elektronen trägt merklich nur zur unverschobenen Linie bei.

Daß wir aus Gl. (29) für sehr kleines λ_k , z. B. für die *K*-Elektronen der schweren Elemente, einen negativen Wert unseres Intensitäts-Verhältnisses berechnen, liegt offenbar an den zugelassenen Vernachlässigungen.

Eine sehr schöne Bestätigung dieser Ergebnisse zeigen die Fig. 26 und 27, welche nach den Ergebnissen von Woo (vgl. die S. 258 zitierte Arbeit) gezeichnet sind¹⁾. Fig. 26 gibt das Intensitäts-Verhältnis R von verschobener und unverschobener Linie als Funktion der Ordnungszahl Z des Streukörpers von Li bis Cu, Fig. 27 zeigt dasselbe Verhältnis als Funktion des Streuwinkels θ für einige ausgewählte Stoffe. Die primäre Wellenlänge ist überall die gleiche:



Intensitätsverhältnis R der verschobenen Linie zur unverschobenen für $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$ und Streuwinkel $\theta = 120^\circ$ als Funktion der Ordnungszahl Z des Streukörpers (nach den Zahlenangaben von Woo gezeichnet).



Intensitätsverhältnis R der verschobenen Linie zur unverschobenen für $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$ (K_α von Molybdän) als Funktion des Streuwinkels θ (nach Woo).

$\lambda = 0,709 \text{ \AA}$ (K_α von Molybdän). Bei Li $Z = 3$ geht alle Intensität in die verschobene Linie, so daß in Fig. 26 das Verhältnis R gleich ∞ wird; mit zunehmender Zahl der fester gebundenen Elektronen nimmt die unverschobene Linie an Intensität zu und das Verhältnis R geht zu Null. Auch die Zunahme von R mit wachsendem θ in Fig. 27 entspricht unserer Formel (29).

§ 8.

Das Helium-Problem.

Über die älteren Vorschläge zur Frage des Helium-Modelles haben wir in Kap. 3, S. 198 kurz berichtet. Diese Vorschläge scheiterten sämtlich an direkten Widersprüchen mit der Erfahrung,

¹⁾ Wir verdanken sie der Freundlichkeit von Herrn F. Kirchner.

wozu wir auch die Existenz eines magnetischen Momentes im He-Grundzustande rechnen müssen, das bei mehreren dieser Modelle auftrat. Der Vorschlag des Verf., Fig. 41, S. 203, ist zwar von diesem Einwände frei, wird aber durch die neuere Entwicklung ebenfalls gegenstandslos, da die Frage, wie eine Kollision ebener äquivalenter 1_1 -Bahnen zu vermeiden sei, nach der durch die Wellenmechanik herbeigeführten Auflösung des Bahn-Begriffes ausscheidet.

Das Schöne an dem wellenmechanischen Modell des Heliums ist, daß es überhaupt keine besonderen Vorstellungen nötig macht, sondern in der allgemeinen Wellengleichung für zwei Elektronen:

$$(1) \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta = \Delta_1 + \Delta_2 \\ V = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \end{array} \right.$$

enthalten ist. Hier bedeutet Δ den Differential-Parameter im sechsdimensionalen Konfigurations-Raume der beiden Elektronen (1) und (2), der sich aus den beiden dreidimensionalen Differential-Ausdrücken Δ_1 und Δ_2 additiv zusammensetzt. Die potentielle Energie ist für einen Z -fach geladenen Kern angeschrieben; $Z = 2$ bedeutet He, $Z = 3$ Li^+ , $Z = 4$ Be^{++} ; r_{12} ist der gegenseitige Abstand der beiden Elektronen, r_1 und r_2 der betreffende Abstand vom Kern.

Wir dürfen es als ausgemacht ansehen, daß dies neue „Modell“ den Tatsachen entspricht. Heisenberg¹⁾ konnte zeigen, daß es qualitativ die richtige Struktur des He-Spektrums liefert, daß es nämlich Rechenschaft gibt von dem Zerfallen des Spektrums in die beiden nicht kombinierenden Teil-Systeme des Ortho- und Para-Heliums; auch die gegenseitige Lage beider Teil-Systeme konnte er annähernd richtig berechnen. Ferner bestimmte Heisenberg unter Hinzunahme des Elektronen-Dralls die Feinstruktur des Ortho-Systems als anomales Triplett, die dann durch sorgfältigste Untersuchungen von W. V. Houston²⁾ und G. Hansen³⁾ prompt bestätigt wurde. Schließlich war es möglich durch numerische Rechnungen, vgl. Kap. I, § 9, S. 132, die Energie im He-Grund-

¹⁾ Über die Spektren von Atomsystemen mit zwei Elektronen, Zeitschr. f. Phys. **39**, 499 (1926). Vgl. auch die vorbereitende Arbeit, ebenda **38**, 411 (1926) und die Verallgemeinerung auf Mehrkörper-Probleme, ebenda **41**, 239 (1927).

²⁾ Phys. Rev. **29**, 749 (1927).

³⁾ Nach freundlicher persönlicher Mitteilung.

zustande und damit die Ionisierungs-Spannung des Heliums zu ermitteln; auch diese stimmt jetzt mit der Erfahrung genau überein. Eine analytische Berechnung des Grundzustandes, die Unsöld¹⁾ nach den Vorschriften Heisenbergs gegeben hat, nähert sich dem richtigen Werte so weit, als man bei der schlechten Konvergenz des Störungs-Verfahrens für den Grundzustand erwarten darf.

A. Erste Näherung und Schema der Störungs-Rechnung. Allgemeine Struktur des Helium-Spektrums.

Wir vernachlässigen in erster Näherung das Wechselwirkungs-Glied e^2/r_{12} und können daraufhin Gl. (1) separieren. Wir setzen

$$E = E_1 + E_2, \quad \psi = \psi(1) \cdot \psi(2),$$

indem wir willkürlich das eine Elektron mit 1, das andere mit 2 bezeichnen. Die separierten Gleichungen lauten:

$$(2) \quad \mathcal{A}_1 \psi(1) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_1 - \lambda + \frac{Z e^2}{r_1} \right) \psi(1) = 0,$$

$$(3) \quad \mathcal{A}_2 \psi(2) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_2 + \lambda + \frac{Z e^2}{r_2} \right) \psi(2) = 0.$$

λ ist der Separations-Parameter, der nach dem Verfahren von Kap. I, § 2, Gl. (1 a, b) eingeführt wird, d. h. eine von sämtlichen Koordinaten unabhängige Größe. Wir werden ihn in Abschnitt C gleich Null zu setzen haben.

Die Gln. (2) und (3) unterscheiden sich von der einfachen Wellengleichung für das Wasserstoff-Atom nur formal, nämlich dadurch, daß der Eigenwert-Parameter jetzt $E_1 - \lambda$ bzw. $E_2 + \lambda$ heißt. Unter Benutzung der bekannten Eigenwerte und Eigenfunktionen des Kepler-Problems haben wir also, wenn wir (2) durch die Eigenfunktion ψ_1 für $n = 1$, (3) durch die Eigenfunktion ψ_n für $n > 1$ integrieren:

$$(4) \quad E_1 - \lambda = -\frac{R h Z^2}{1^2}, \quad E_2 + \lambda = -\frac{R h Z^2}{n^2}.$$

Unsere Lösung erster Näherung des Helium-Problems lautet also:

$$(5) \quad u = \psi_1(1) \psi_n(2).$$

Sie genügt der Differentialgleichung erster Näherung:

$$(6) \quad L(u) = \mathcal{A}u + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_1 + E_2 + \frac{Z e^2}{r_1} + \frac{Z e^2}{r_2} \right) u = 0.$$

¹⁾ Ann. d. Phys. (vgl. das Zitat auf S. 101, Kap. I, § 8.)

Aber dieselbe Differentialgleichung wird auch gelöst durch den Ansatz:

$$(7) \quad v = \psi_1(2) \psi_n(1).$$

Im Konfigurations-Raum unserer sechs Koordinaten sind (7) und (5) zwei durchaus verschiedene funktionale Abhängigkeiten, außer wenn $n = 1$ ist, was wir ausgeschlossen haben. Ihre Eigenwerte sind aber genau gleich, nämlich gleich $E_1 + E_2$. Es liegt also „Entartung“ vor, wir wollen sagen „Austausch-Entartung“. Heisenberg spricht daneben auch von „Resonanz-Entartung“, weil die völlige Gleichheit von Masse und Bindung beider Elektronen, die in der gewöhnlichen Mechanik zu den Resonanz-Erscheinungen führt, auch Vorbedingung ist für unseren Entartungs-Fall¹⁾.

Die Verhältnisse liegen bei der Austauschentartung genau so, wie bei der quadratischen Membran, Fig. 14 in § 1, wo alle Eigenwerte $k_{m,n}$ mit $m \neq n$ zweifach und nur diejenigen mit $m = n$ einfach waren. Beim Helium kommt als einfacher Eigenwert nur der des Grundzustandes praktisch in Betracht, da sich hier, soweit bekannt, das innere Elektron stets in der K -Schale befindet, so daß sich die Bedingung für Nicht-Entartung auf $n = 1$ reduziert.

Die Tatsache der Entartung haben wir im Auge zu behalten, wenn wir jetzt dazu übergehen, unsere erste Näherung durch eine Störungsrechnung zu korrigieren. Da die Lösungen u und v durch nichts voneinander ausgezeichnet sind, bilden wir eine lineare Kombination derselben

$$(8) \quad w = \alpha u + \beta v$$

mit beliebigen konstanten Koeffizienten α und β und setzen:

$$(9) \quad \psi = w + \varphi, \quad E = E_1 + E_2 + \eta,$$

¹⁾ Neben der Austausch-Entartung haben wir die vom Wasserstoff her bekannte Entartung in den Winkel-Koordinaten, indem ja zu gegebenem Energiewert (gegebener Haupt-Quantenzahl n) noch n^2 verschiedene Eigenfunktionen gehören, die sich in den Quantenzahlen l und m unterscheiden. Von den zwei Entartungen, nämlich in l und m , denken wir uns die m -Entartung durch ein Magnetfeld aufgehoben. Die Entartung in l wird durch die störende Wechselwirkung zwischen den zwei Elektronen beseitigt; sie ist n -fach, wie man sich leicht überlegt, vgl. Kap. I, § 7, Gl. (10a). Wir sehen von dieser letzteren Entartung im folgenden ab, weil sie praktisch belanglos sein würde. Zum Beweise hätte man diese Entartung durch eine Störungs-Rechnung (mit n -facher Determinante) aufzulösen. Man würde dabei auf lauter äußerst benachbarte Energie-Niveaus geführt werden.

wo φ und η kleine Größen sind, deren Produkte mit dem Störungsgliede e^2/r_{12} vernachlässigt werden dürfen. Als Differentialgleichung für φ erhält man so aus (1) und (6):

$$(10) \quad \Delta \varphi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_1 + E_2 + \frac{Z e^2}{r_1} + \frac{Z e^2}{r_2} \right) \varphi = (s - \varepsilon) w.$$

Rechterhand haben wir die Abkürzungen benutzt

$$(11) \quad s = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2 r_{12}}, \quad \varepsilon = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \eta,$$

um uns damit den Ausführungen von § 1, B anzupassen, welche jetzt zum ersten Male aktuell werden.

Wir sagen wie dort: damit es überhaupt eine Lösung der „inhomogenen“ Gl. (10) gibt, muß ihre rechte Seite „orthogonal“ sein zu den Lösungen u und v der zugehörigen „homogenen“ Gl. (6). Daher die Bedingungen:

$$(11a) \quad \int (s - \varepsilon) w u d\tau = 0 \quad \text{und} \quad \int (s - \varepsilon) w v d\tau = 0.$$

Hier ist $d\tau = d\tau_1 \cdot d\tau_2$ das 6-dimensionale Volumen-Element der sämtlichen Freiheitsgrade, das in die beiden 3-dimensionalen Volumen-Elemente $d\tau_1$ und $d\tau_2$ zerfällt. Indem wir den Wert (8) von w eintragen, erhalten wir zwei Bedingungen für α und β :

$$(12) \quad \begin{cases} \alpha \int (s - \varepsilon) u^2 d\tau + \beta \int (s - \varepsilon) u v d\tau = 0 \\ \alpha \int (s - \varepsilon) u v d\tau + \beta \int (s - \varepsilon) v^2 d\tau = 0. \end{cases}$$

Die u und v mögen auf 1 normiert sein, so daß

$$\int u^2 d\tau = \int v^2 d\tau = 1.$$

Ferner sind sie zueinander orthogonal. Denn es ist

$$0 = \int u v d\tau = \int \psi_1(1) \psi_n(1) d\tau_1 \cdot \int \psi_1(2) \psi_n(2) d\tau_2,$$

weil sowohl das Integral nach $d\tau_1$ wie das nach $d\tau_2$ verschwindet. Führen wir im Anschluß an S. 179 die Abkürzungen ein:

$$(13) \quad \varepsilon_{11} = \int s u^2 d\tau, \quad \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \int s u v d\tau, \quad \varepsilon_{22} = \int s v^2 d\tau,$$

so können wir mit Rücksicht darauf, daß ε konstant ist, also vor das betreffende Integralzeichen gezogen werden darf, statt (12) schreiben:

$$(12a) \quad \begin{cases} \alpha(\varepsilon_{11} - \varepsilon) + \beta \varepsilon_{12} = 0, \\ \alpha \varepsilon_{12} + \beta(\varepsilon_{22} - \varepsilon) = 0. \end{cases}$$

Elimination von a und β liefert eine quadratische Gleichung für ε :

$$(14) \quad \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Nun entsteht v aus u , also auch ε_{22} aus ε_{11} durch Vertauschung der beiden Elektronen. Da aber die Integration nach $d\tau$ beide Elektronen gleichmäßig berücksichtigt, und da auch s [Gl. (11)] symmetrisch in beiden Elektronen ist, so wird

$$\varepsilon_{22} = \varepsilon_{11}.$$

Unsere quadratische Gl. (14) geht also über in

$$(15) \quad (\varepsilon_{11} - \varepsilon)^2 = \varepsilon_{12}^2, \quad \varepsilon_{11} - \varepsilon = \pm \varepsilon_{12}$$

und liefert die beiden Wurzeln

$$(16) \quad \varepsilon = \varepsilon_{11} \mp \varepsilon_{12}.$$

Damit haben wir die zweite Näherung des Eigenwertes gefunden: Der in erster Näherung zweifache Eigenwert $E = E_1 + E_2$ spaltet auf in die beiden etwas verschiedenen Werte

$$(16a) \quad E = E_1 + E_2 + (\varepsilon_{11} \mp \varepsilon_{12}) \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m}.$$

Nachdem ε bekannt, ist auch das Verhältnis $a : \beta$ aus (12a) zu berechnen. Man erhält

$$a \pm \beta = 0.$$

Eintragen in (8) liefert

$$w = a(u \mp v).$$

a bestimmt sich durch die Forderung, daß auch w auf 1 normiert sein möge. Hieraus ergibt sich sofort $1 = 2a^2$, also

$$(17) \quad w = \frac{1}{\sqrt{2}}(u \mp v).$$

Dies sind die beiden Lösungen erster Näherung, an die sich die Störung φ stetig anschließt. Wie man sieht, ist die bevorzugte Rolle als „inneres Elektron“, die wir dem einen oder anderen Elektron in u oder v zugewiesen hatten, bei den weiterhin allein maßgebenden Kombinationen w verwischt; w ist in beiden Elektronen symmetrisch oder antisymmetrisch gebaut. Heisenberg drückt dies so aus, daß er von einem „Platzwechsel“ des inneren und äußeren Elektrons spricht. Wir möchten hierzu betonen, daß dieser Platzwechsel oder Austausch, entsprechend der Ableitung der Gl. (17), eine unmittelbare analytische Folge der Schrödingerschen

Störungstheorie ist und keine neue physikalische Hypothese bedeutet. Daß die einzelnen Elektronen in der Wellenmechanik nicht numeriert und individualisiert werden können (ebensowenig wie die Lichtwellen der Optik), ist in der Form der Wellengleichung enthalten und bildet das Grundprinzip der wellenmechanischen Statistik, auf die wir aber hier nicht eingehen können.

Wir zeigen nun, daß die beiden Systeme von Zuständen, deren erste Näherung durch (17) dargestellt wird, untereinander nicht kombinieren können. Zum Beweise haben wir an Kap. I, § 5, S. 55 anzuknüpfen, nämlich das Matrix-Element der Koordinate q zu bilden. Wenn q_{nm} für jede Komponente von q verschwindet, so bedeutet dies, daß der Übergang $m \rightarrow n$ verboten ist (keine Ausstrahlung liefert). Wir prüfen daraufhin den

Übergang vom Zustande $\frac{1}{\sqrt{2}}(u+v)_m$ zum Zustande $\frac{1}{\sqrt{2}}(u-v)_n$.

Das zugehörige Matrix-Element lautet:

$$(18) \quad q_{nm} = \frac{1}{2} \iint (q_1 + q_2)(u+v)_m(u-v)_n d\tau_1 d\tau_2.$$

Die Integration ist über den ganzen Koordinaten-Raum der q_1, q_2 mit den Raum-Elementen $d\tau_1, d\tau_2$ zu erstrecken. Zur Erläuterung des Faktors $q_1 + q_2$ erinnern wir daran, daß das Matrix-Element der Koordinaten ursprünglich als elektrisches Moment berechnet wurde (vgl. S. 53), und daß z. B. zum Moment nach der x -Achse offenbar die x -Koordinaten beider Elektronen beitragen, derart, daß das x -Moment mit dem „Hebelarm“ $x_1 + x_2$ zu bilden ist. Dem entspricht in (18) der (nur etwas allgemeiner geschriebene) Faktor $q_1 + q_2$.

An Stelle von q_{nm} betrachten wir zunächst das Integral

$$(18a) \quad X = \int_{-a}^{+a} dx_1 \int_{-a}^{+a} dx_2 f(x_1, x_2)$$

unter der Voraussetzung

$$(18b) \quad f(x_1, x_2) = -f(x_2, x_1).$$

Wir schließen so: der Zahlenwert von X kann sich nicht ändern, wenn wir die Bezeichnung der Integrations-Variablen vertauschen. Es muß also auch sein:

$$X = \int_{-a}^{+a} dx_2 \int_{-a}^{+a} dx_1 f(x_2, x_1).$$

Kehren wir hier die Reihenfolge der Integrationen um und berücksichtigen (18b), so entsteht

$$X = - \int_{-a}^{+a} dx_1 \int_{-a}^{+a} dx_2 f(x_1, x_2).$$

Der Vergleich mit (18a) zeigt also unmittelbar, daß $X = 0$.

Genau derselbe Schluß ist auf (18) anwendbar, da ja $u - v$ und daher auch $f(q_1, q_2) = (q_1 + q_2)(u + v)(u - v)$ das Vorzeichen ändert, wenn wir das Elektron 1 mit dem Elektron 2 vertauschen. Auch die Integrations-Grenzen sind in (18) für beide Variablen-Tripel dieselben, nämlich $\pm \infty$, so wie sie in (18a) für beide Variablen x_1, x_2 dieselben waren, nämlich $\pm a$. Infolgedessen wird $q_{nm} = 0$ für jede Koordinate $q = x, y, z$ und für alle Werte n, m .

Das Interkombinations-Verbot zwischen den Zuständen $u \mp v$ weist bereits auf die Existenz der beiden nicht miteinander kombinierenden Term-Systeme von Ortho- und Parhelium hin. Wichtig ist dabei, daß dieses Verbot nicht nur, wie hier bewiesen wurde, in erster Näherung, sondern exakt gilt. Letzteres folgt daraus, daß auch durch Hinzufügen der zweiten Näherung, d. h. der Funktion φ aus Gl. (9), und aller folgenden Näherungen der gerade bzw. ungerade Charakter der ersten Näherung bezüglich der Elektronen 1 und 2 erhalten bleibt. Dabei ist, wie in diesem Abschnitt durchgehend, vom Elektronen-Drall abgesehen. Dieser bedingt eine beim He ungemein schwache, bei den schwereren Atomen zunehmend stärkere Interkombination der beiden Term-Systeme.

Wir fragen nun nach dem Unterschied in der Lage der Energie-Niveaus, die zu den Systemen $u \mp v$ gehören. Diese Energie-Niveaus sind durch (16a) in zweiter Näherung gegeben; ihr Unterschied ist also:

$$(19) \quad \Delta E = E_{u-v} - E_{u+v} = -2\varepsilon_{12} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 m}.$$

Andererseits berechnet sich das zwischen beiden gelegene mittlere Energie-Niveau nach (16a) zu:

$$(20) \quad E_m = \frac{1}{2}(E_{u-v} + E_{u+v}) = E_1 + E_2 + \varepsilon_{11} \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 m}.$$

Gl. (19) gestattet bereits eine vorläufige Entscheidung darüber zu treffen, wie die Zuordnung von $u \mp v$ zu den tatsächlich beobachteten Ortho- und Para-Zuständen zu machen ist. ε_{12} ist nach (13) positiv, da s durchweg und, vermöge ihrer Normierung, u und v jedenfalls im Durchschnitt positiv sind (genauerer

Nachweis unter C). Also wird nach (19) ΔE negativ. Aus Fig. 98 von S. 490 geht aber hervor, daß die Ortho-Niveaus immer etwas tiefer liegen als die entsprechenden Para-Niveaus (auf das Grund-Niveau $n = 1$ gehen wir sogleich näher ein). Der Unterschied Ortho weniger Para ist also negativ. Deshalb müssen die Zustände $u - v$ den Ortho-Termen, die Zustände $u + v$ den Para-Termen entsprechen. Zu demselben Resultat kommen wir auch von der Betrachtung des Grundzustandes $1S$ aus. Dieser ist bekanntlich erfahrungsgemäß nur beim Para-System vorhanden. In unserer theoretischen Darstellung wird der Grundzustand charakterisiert durch $n = 1$, also $u = v$. Für ihn ist daher $u - v = 0$ und $u + v = 2u$. Also: das durch $u - v$ gegebene System hat keinen Zustand $1S$ (eine verschwindende Eigenfunktion zählt niemals als Eigenfunktion). Dieses System muß also in Übereinstimmung mit unserer vorigen Feststellung das Ortho-System sein. Dagegen hat das zu $u + v$ gehörende System bei gehöriger Normierung den Grundzustand u ; dies ist also das Para-System. [Der Normierungsfaktor, der in (17) allgemein zu $1/\sqrt{2}$ bestimmt war, lautet im Para-Grundzustand offenbar $1/2$.] Noch auf einem dritten Wege werden wir im folgenden Abschnitt unsere Zuordnung zwischen $u \mp v$ und Ortho-, Para-System bestätigen.

B. Die Feinstruktur des Helium-Spektrums.

Die Feinstruktur rührt beim Helium wie bei allen schwereren Elementen wesentlich vom „Elektronen-Drall“ her. Auch beim Wasserstoff trägt dieser, wie wir bereits in Kap. I, § 9, Fig. 10 gesehen haben, neben der Relativitäts-Korrektur zur Feinstruktur bei. Dabei hat der Elektronendrall, wie Dirac gezeigt hat, vgl. § 10 in diesem Kap., im Grunde dieselbe Wurzel wie die Relativitäts-Korrektur.

Während zwischen den beiden Elektronen-Schwerpunkten eine Wechselwirkung elektrischen Ursprungs $E_{12} = e^2/r_{12}$ bestand, möge zwischen den beiden Elektronen-Achsen σ_1, σ_2 eine Wechselwirkung magnetischen Ursprungs $M_{12} = M(\sigma_1, \sigma_2)$ bestehen. Außerdem denken wir uns ein äußeres Magnetfeld hinzu von der Achse \mathfrak{S} , in dem sich die Achsen σ_1 und σ_2 , jede für sich genommen, einstellen. Sei $\psi(\sigma)$ die Eigenfunktion des einzelnen Elektrons im Felde \mathfrak{S} ; $\psi(\sigma)$ denken wir uns z. B. nach Kap. I, § 3 als Eigenfunktion des Rotators (im Raume oder in der Ebene) gebildet. In ihr tritt die magnetische Quantenzahl auf, die wir hier m_1 bzw. m_2 nennen werden.

Wir entnehmen der Hypothese von Goudsmit-Uhlenbeck (Kap. I, S. 102), vorbehaltlich der Begründung in § 10, daß m_1 und m_2 nur die Werte $\pm \frac{1}{2}$ haben können. Wir haben also folgende Kombinationen von Quantenzahlen bzw. Eigenfunktionen, die letzteren ohne Rücksicht auf die Wechselwirkung M_{12} gebildet:

m_1	m_2	m_s	Eigenfunktionen
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$a = \psi\left(\frac{1}{2}\right)\psi\left(\frac{1}{2}\right)$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$b = \psi\left(\frac{1}{2}\right)\psi\left(-\frac{1}{2}\right)$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$c = \psi\left(-\frac{1}{2}\right)\psi\left(\frac{1}{2}\right)$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	$d = \psi\left(-\frac{1}{2}\right)\psi\left(-\frac{1}{2}\right)$

m_s ist die Quanten-Summe $m_1 + m_2$. Die Eigenfunktionen a, b, c, d sind in erster Näherung als Produkte der Teilfunktionen berechnet, ebenso wie u und v in Abschnitt A. Von diesen sind a und d nicht entartet, genau wie früher der Grundzustand des Heliums; dagegen haben b und c dieselbe Austausch-Entartung wie die angeregten Zustände des Heliums, da ihre magnetischen Energien erster Näherung im Felde \mathfrak{H} nämlich $(\mathfrak{H}\sigma_1) + (\mathfrak{H}\sigma_2)$, untereinander gleich sind. Um diese Entartung aufzulösen, haben wir eine analoge Störungs-Rechnung mit der Wechselwirkung M_{12} zu machen, wie vorher mit der Wechselwirkung E_{12} . In der Bestimmungsgleichung für die Energie-Änderung zweiter Näherung ε treten dieselben Koeffizienten ε_{ik} auf wie in (12 a), wobei aber die Störungs-Größe s jetzt natürlich mit M_{12} proportional ist. Wegen ihrer Symmetrie in σ_1 und σ_2 ergibt sich auch hier $\varepsilon_{22} = \varepsilon_{11}$ und $\varepsilon = \varepsilon_{11} \mp \varepsilon_{12}$. Daher werden die beiden Kombinationen, an die sich die Eigenfunktionen zweiter Näherung stetig anschließen, $b \mp c$. Die aus den nicht-entarteten Zuständen a und d sich entwickelnden Eigenfunktionen zweiter Näherung schließen sich dagegen offenbar stetig an a und d selbst an. Wir haben also drei in den $\sigma_1 \sigma_2$ symmetrische Eigenfunktionen und eine unsymmetrische; nämlich, in erster Näherung geschrieben:

$$a, b + c, d \text{ bzw. } b - c.$$

Die ersteren bilden ein Triplett, letztere stellt ein Singulett von Orientierungs-Möglichkeiten dar. Die magnetischen Quantenzahlen sind nach der vorstehenden Tabelle:

$$m_s = +1, 0, -1 \text{ bzw. } 0.$$

Die Eigenfunktionen des Gesamt-Problems, Schwerpunkts-Bewegung + Orientierung, setzen sich in erster Näherung multi-

plikativ aus den Eigenfunktionen beider Teil-Probleme zusammen. Dabei sind zunächst vier Kombinationen möglich, die wir in zwei Gruppen (1) und (2) zerlegen:

$$1) \quad (u + v) \begin{pmatrix} a \\ b + c \\ d \end{pmatrix}, \quad (u - v)(b - c),$$

$$2) \quad (u + v)(b - c), \quad (u - v) \begin{pmatrix} a \\ b + c \\ d \end{pmatrix}.$$

Unsere Einteilung in 1) und 2) ist so getroffen, daß alle Zustände der Gruppe 1) bei Vertauschung der beiden Elektronen ihr Vorzeichen beibehalten (symmetrische Zustände), diejenigen in Gruppe 2) ihr Vorzeichen ändern (unsymmetrische Zustände). An sich, d. h. ohne Kenntnis des Helium-Spektrums, wäre die Zustands-Gruppe 1) ebensowohl möglich wie die Zustands-Gruppe 2). Wir sahen aber oben bei Gl. (18), daß Inter-Kombinationen zwischen symmetrischen und unsymmetrischen Zuständen verboten sind. Wenn also z. B. ein Zustand der Gruppe 1) realisiert wäre, so würde er niemals mit einem Zustande der Gruppe 2) kombinieren können.

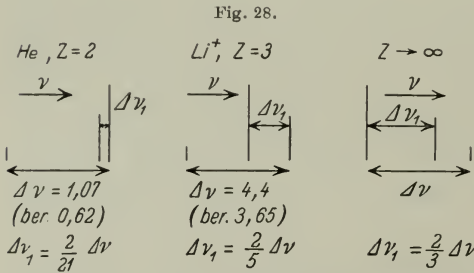
Welche der beiden Gruppen beim Helium in der Natur vorkommt, müssen wir beim jetzigen Stand der Theorie aus der Erfahrung entnehmen. Bei der ersten Gruppe wäre das Para-System, das wir den Eigenfunktionen $u + v$ zuordnen mußten, ein Triplett-, das Ortho-System ein Singulett-System. In Wirklichkeit ist es bekanntlich umgekehrt. Die Kombination 1) scheidet also aus; die Kombination 2) ist empirisch allein zulässig.

Dazu kommt noch ein tieferer Grund, nämlich das Pauli-Verbot (Kap. I, § 8, S. 101). Im Grundzustande haben nämlich beide Elektronen wegen $u = v$ genau gleiche Quantenzahlen der Schwerpunkts-Bewegung; wir haben allerdings bisher nur von der Haupt-Quantenzahl n zu sprechen gehabt, aber es versteht sich von selbst, daß daneben auch die Winkel-Quantenzahlen l und m für beide Elektronen übereinstimmen müssen; denn aus $n = 1$ folgt für beide Elektronen $l = 0$ und $m = 0$. Nach dem Pauli-Prinzip muß dann die vierte, auf die Elektronenachse bezügliche Quantenzahl m_s für beide Elektronen verschieden sein. Diese Quantenzahl hieß in unserer Tabelle m_1 und m_2 . Im Grundzustande kann also nicht $m_1 = m_2$ sein; die Orientierungen a ($m_1 = m_2 = +\frac{1}{2}$) und d ($m_1 = m_2 = -\frac{1}{2}$)

dürfen im Grundzustande nicht vorkommen. Der Grundzustand darf also nicht im Triplett-System auftreten, wie es bei der Kombination 1) der Fall wäre. Bei der Kombination 2) fällt der Grundzustand des Triplett-Systems wegen $u = v$ von selbst fort, und der Grundzustand des Singulett-Systems wird nur mit der Orientierung $b - c$ verknüpft, nicht mit a und d .

Es bliebe noch die Aufgabe, Näheres über Größe und Intervall-Verhältnisse der Feinstruktur auszusagen. Heisenberg ist dies gelungen auf Grund von Rechnungen, die sich auf die alten Bahn-Vorstellungen stützen. Die Rechnungen sind etwas umständlich und entsprechen nicht mehr dem heutigen, durch Diracs Arbeiten über das Kreis-Elektron bestimmten Stande der Theorie. Wir geben

daher nur das Resultat dieser Rechnungen in Gestalt der folgenden von Heisenberg übernommenen Figuren (Fig. 28). Alle drei Figuren stellen den Term $2p$ im Triplett-System dar, mit den drei Untertermen p_2, p_1, p_0 und den relativen Quantengewichten $2j + 1$, die sich wie $5 : 3 : 1$ verhalten (bei Heisenberg sind die negativen Energiestufen



Triplettaufspaltungen für He, Li^+ und sehr große Kernladung. Die Gewichte der Niveaus verhalten sich wie $5 : 3 : 1$, das Intensitätsverhältnis wird für die stark verzerrten Triplets des He und Li^+ möglicherweise nicht das „normale“ der Summenregeln sein (vgl. Kap. 8, § 5).

gezeichnet, die also die umgekehrte Reihenfolge wie unsere Term-Stufen haben). Betrachten wir zunächst den Grenzfall $Z \rightarrow \infty$. Hier haben wir die regelrechte Termfolge von p_2, p_1, p_0 und das normale Intervall-Verhältnis $2 : 1$ (vgl. Kap. 8, S. 659); der Term p_2 mit dem größten Gewicht 5 hat den kleinsten Zahlenwert. Für Li^+ haben wir eine „partiell-verkehrte“ Folge (Kap. 8, Ende von § 7); das „stärkste“ Niveau p_2 liegt in der Mitte. Bei He ist die Folge gegenüber der normalen durchweg „verkehrt“; dieses in seinen Intervall-Verhältnissen stark entartete Triplett wurde bekanntlich früher experimentell als Dublett angesehen, aber zugleich aus theoretischen Gründen als solches angezweifelt (vgl. Kap. 8, S. 599). Die unter den Figuren vermerkten $\Delta\nu$ bedeuten cm^{-1} und sind Beobachtungswerte, darunter in Klammern die von Heisenberg berechneten Werte; auch die Angaben über $\Delta\nu_1$, d. h. den Abstand $p_2 p_1$, folgen aus der von Heisenberg entwickelten Formel.

C. Quantitative Durchführung der Störungs-Rechnung.

Bisher haben wir, dem allgemeinen Schema der Störungs-Theorie folgend, die erste Näherung aus den Wasserstoff-Eigenfunktionen ψ_1, ψ_n bei Z -fach geladenem Kern zusammengesetzt, Gl. (5) und (7). Das ist aber für die Konvergenz der Störungs-Rechnung ungünstig. Das innere Elektron befindet sich zwar unter der Wirkung eines Z -fach geladenen Kerns, aber für das äußere Elektron wird die Kernladung durch das innere Elektron auf $Z - 1$ abgeschirmt.

Heisenberg trägt dem Rechnung, indem er zur potentiellen Energie $V = -Ze^2/r$ für jedes der beiden Elektronen eine Zusatz-Energie $f(r)$ hinzufügt, die im Bereich der „Bahn des äußeren Elektrons“ den Wert $+e^2/r$ hat, im Bereich der „Bahn des

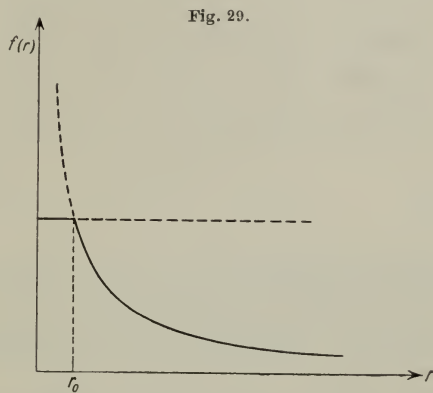


Fig. 29.

Schematisierte Störungsfunktion für die zwei He-Elektronen. $r < r_0$ bedeutet Eindringen in die „Schale“ des „inneren“ Elektrons.

inneren Elektrons“ aber konstant ist, also der Kraft Null entspricht. Die Grenze zwischen beiden Bereichen sei $r = r_0$; das Bild von $f(r)$ ist durch Fig. 29 gegeben. Wir schreiben daraufhin die Differential-Gleichungen erster Näherung (2) und (3) um. Zuvor setzen wir in ihnen $\lambda = 0$. Denn als Separations-Parameter müßte λ in beiden Gleichungen entgegengesetztes Vorzeichen, wegen Vertauschbarkeit der beiden Elektronen aber gleiches Vorzeichen haben. Hieraus folgt notwendig: $\lambda = 0$. Die beiden Gl. (2) und (3) lauten dann, wenn wir die erste für $r < r_0$, die zweite für $r > r_0$ anschreiben:

$$(2') \quad \mathcal{A}_1 \psi(1) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_1 - \frac{e^2}{r_0} + \frac{Z e^2}{r_1} \right) \psi(1) = 0,$$

$$(3') \quad \mathcal{A}_2 \psi(2) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_2 + \frac{(Z-1)e^2}{r_2} \right) \psi(2) = 0.$$

Der n -te Eigenwert von (3') wird jetzt

$$(4') \quad E_2 = - \frac{R h (Z-1)^2}{n^2}.$$

Der erste Eigenwert von (2') ist

$$(4'') \quad E_1 = -\frac{R h Z^3}{1^2} + \frac{e^2}{r_0}.$$

Damit ist die oben ausgesprochene Absicht erreicht, das kernnahe Elektron unter Z -fache, das kernferne unter $(Z - 1)$ -fache Ladung zu bringen. Der konstante Addend e^2/r_0 bei dem kernnahen Elektron entspricht einer „äußeren Abschirmung“ (vgl. Kap. 7, S. 546). Im übrigen dürfen wir die Eigenfunktionen der beiden Elektronen strenggenommen nicht aus den Gln. (2') und (3') berechnet denken, welche ja nur für $r < r_0$ bzw. $r > r_0$ gemeint sind, sondern aus der für beide Elektronen gemeinsamen Gleichung ($i = 1$ oder 2):

$$(5') \quad \Delta_i \psi(i) + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} \left(E_i - f(r_i) + \frac{Z e^2}{r_i} \right) \psi(i) = 0,$$

unter f die gleiche, in Fig. 29 erklärte Funktion verstanden; denn sonst würden wir eine Unsymmetrie zwischen beiden Elektronen einführen, welche ihre Vertauschbarkeit aufheben würde. Indem wir für die Berechnung der Eigenwerte erster Näherung (4', 4'') diese Gl. (5') durch (2', 3') ersetzen, haben wir eine Ungenauigkeit begangen, die aber in der nächsten Näherung von selbst korrigiert wird. Für die aus den Produkten

$$u = \psi_1(1) \psi_n(2) \quad \text{oder} \quad v = \psi_n(1) \psi_1(2)$$

gebildete Kombination $w = \alpha u + \beta v$ ergibt sich aus (5') als Differentialgleichung erster Näherung

$$(6') \quad \begin{cases} L(w) \equiv \Delta w + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} \left(E_1 + E_2 - f(r_1) - f(r_2) \right. \\ \left. + \frac{Z e^2}{r_1} + \frac{Z e^2}{r_2} \right) w = 0. \end{cases}$$

Setzen wir in zweiter Näherung $\psi = w + \varphi$, $E = E_1 + E_2 + \eta$, so lautet die Differentialgleichung für φ nunmehr:

$$(10') \quad L(\varphi) = (s - \varepsilon)w,$$

wie der Vergleich von (1) und (6') zeigt. Dabei sind die Abkürzungen s und ε jetzt statt durch (11) erklärt durch

$$(11') \quad s = C \left(\frac{e^2}{r_{12}} - f(r_1) - f(r_2) \right), \quad \varepsilon = C \eta, \quad C = \frac{8 \pi^2 m}{h^2}$$

und es sind die Produkte $\varepsilon\varphi$ und $s\varphi$ als kleine Größen höherer Ordnung fortgelassen. Ferner ist die Bedeutung der Größen $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$ und ε_{12} aus Gl. (13) abzuändern. Wir gehen nur auf die Berechnung von

$$(13') \quad \eta_{12} = \frac{\varepsilon_{12}}{C}$$

etwas näher ein.

Die in u, v auftretenden Funktionen ψ_1, ψ_n bilden wir angenähert als Lösungen der Gln. (2') und (3'), also als Wasserstoff-Eigenfunktionen (ψ_1 mit der Kernladung Z, ψ_n mit der Kernladung $Z - 1$) und setzen, indem wir die Normierungs-Faktoren in die radialen Bestandteile R_1, R_n aufnehmen:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= R_1 \cdot 1, \quad \psi_n = R_n P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \\ |m| &\leq l, \quad l \leq n - 1. \end{aligned}$$

Wir bilden η_{12} nach dem Schema von ε_{12} in Gl. (13) und führen zuerst die Integration nach ϑ_1, φ_1 , dann die nach ϑ_2, φ_2 , endlich die nach r_1, r_2 aus, wobei wir jedesmal nur solche Faktoren hinschreiben, welche die betreffenden Integrations-Variablen enthalten. Der erste Schritt liefert

$$(21) \quad \int_0^\pi \int_0^{2\pi} s \cdot 1 \cdot P_l^m(\cos \vartheta_1) e^{-im\varphi_1} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1.$$

Der Faktor 1 rührt von $\psi_1(1)$ in u , die beiden folgenden Faktoren von $\psi_n^*(1)$ in v^* her¹⁾. Bei der Integration fallen die von ϑ_1, φ_1 freien Glieder $f(r_1)$ und $f(r_2)$ in s fort²⁾; mit

$$\begin{aligned} r_{12}^2 &= r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \Theta, \\ \cos \Theta &= \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 + \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2), \end{aligned}$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{[r]} \sum_0^\infty x^r P_r(\cos \Theta),$$

1) Man beachte, daß bei komplexer Schreibweise der Eigenfunktionen auch die Orthogonalitäts-Bedingungen (11a) komplex zu schreiben sind, z. B.

$$\int (s - \varepsilon) w u^* d\tau = 0.$$

Daher ist auch die Definition von ε_{ik} in (13) abzuändern, z. B.

$$\varepsilon_{12} = \int s u v^* d\tau, \quad \varepsilon_{21} = \int s u^* v d\tau = \varepsilon_{12}^*.$$

2) Den Fall $l = 0$ (S-Term) wollen wir ausschließen.

wo $[r]$ den größeren der beiden Radien r_1, r_2 und x das Verhältnis des kleineren zum größeren r bedeutet, entsteht aus (21):

$$(22) \quad \frac{e^2}{[r]} \sum_0^{\infty} x^v \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} P_v(\cos \Theta) P_l^m(\cos \vartheta_1) e^{-im\varphi_1} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1.$$

Für $P_v(\cos \Theta)$ benutzen wir das Additions-Theorem der Kugelfunktionen, Gl. (2) in Kap. I, § 8:

$$P_v(\cos \Theta) = \sum_{-\nu}^{+\nu} \frac{(\nu - |\mu|)!}{(\nu + |\mu|)!} P_v^{\mu}(\cos \vartheta_1) P_v^{\mu}(\cos \vartheta_2) e^{i\mu(\varphi_1 - \varphi_2)}.$$

Von allen Gliedern dieser Reihe bleibt wegen der Integration nach φ_1 nur das Glied $\mu = m$ übrig, so daß (22) übergeht in

$$(23) \quad 2\pi \frac{e^2}{[r]} \sum_0^{\infty} x^v \frac{(\nu - m)!}{(\nu + m)!} P_v^m(\cos \vartheta_2) e^{-im\varphi_2} \cdot \Pi,$$

$$\Pi = \int P_v^m(\cos \vartheta_1) P_l^m(\cos \vartheta_1) \sin \vartheta_1 d\vartheta_1.$$

Nach Kap. I, § 6, Gl. (24) und (30) ist aber

$$\Pi = \begin{cases} 0 \dots \nu \neq l, \\ \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \dots \nu = l. \end{cases}$$

Infolgedessen reduziert sich (23) auf ein einziges Glied (der Fakultäten-Faktor hebt sich wieder heraus)

$$(24) \quad 4\pi \frac{e^2}{[r]} \frac{x^l}{2l+1} P_l^m(\cos \vartheta_2) e^{-im\varphi_2}.$$

Der zweite Schritt besteht darin, daß wir diesen Ausdruck mit

$$P_l^m(\cos \vartheta_2) e^{im\varphi_2} \cdot 1$$

multiplizieren, wo die 1 von v^* und die vorhergehenden Faktoren von u herrühren. Bei der Integration nach ϑ_2, φ_2 wird aus (24)

$$8\pi^2 \frac{e^2}{[r]} \frac{x^l}{2l+1} \Pi,$$

mit dem soeben angegebenen, nicht verschwindenden Werte von Π . Also liefert der zweite Schritt

$$16\pi^2 \frac{e^2}{[r]} \frac{x^l}{(2l+1)^2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}.$$

Wir kommen jetzt zum dritten Schritt, d. h. zur Integration nach r_1, r_2 . Der zu integrierende Ausdruck ist [vgl. (13')]

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta_{12} &= \frac{16 \pi^2 e^2}{(2l+1)^2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \int_0^\infty \frac{x^l}{|r|} \cdot R_1(r_1, Z) R_n(r_1, Z-1) r_1^2 dr_1 \\ &\cdot \int_0^\infty R_1(r_2, Z) \cdot R_n(r_2, Z-1) r_2^2 dr_2. \end{aligned} \right.$$

Dabei ist ($a =$ Wasserstoff-Radius)

$$R_1(r, Z) = N_1(Z) e^{-\varrho^2} L_1^1(\varrho) \dots \varrho = \frac{2Z}{a} r,$$

$$R_n(r, Z-1) = N_n(Z-1) e^{-\varrho'^2} \varrho'^l L_{n+l}^{2l+1}(\varrho') \dots \varrho' = \frac{2(Z-1)}{na} r.$$

Die letzten Formeln gelten für $r = r_1$ ebenso wie für $r = r_2$. Die Faktoren N enthalten sowohl die Normierung der ϑ, φ - wie der r -Abhängigkeit und lauten:

$$N_1^2(Z) = \left(\frac{2Z}{a}\right)^3 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{2},$$

$$N_n^2(Z-1) = \left(\frac{2(Z-1)}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!^3} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}.$$

Wir beschränken uns auf den Fall $n = l+1$ (Kreisbahnen im früheren Sinne), wo die Polynome L vom nullten Grade werden, da alsdann gilt

$$L_{n+l}^{2l+1} = L_{2l+1}^{2l+1} = \text{Const.}$$

Nach der Definition der Größen x und $[r]$ sind die Integrale in (25) folgendermaßen auszuführen:

$$(26) \quad \int_0^\infty r_1 e^{-\alpha r_1} dr_1 \left\{ \int_0^{r_1} r_2^{2l+2} e^{-\alpha r_2} dr_2 + r_1^{2l+1} \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-\alpha r_2} dr_2 \right\}.$$

Hier bedeutet α die Abkürzung

$$\alpha = \frac{1}{a} \left(Z + \frac{Z-1}{n} \right);$$

den konstanten Faktor

$$\frac{16 \pi^2 e^2}{(2l+1)^2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} N_1^2(Z) N_n^2(Z-1) \cdot \left(\frac{2(Z-1)}{na}\right)^{2l}$$

haben wir hinzuzudenken. Die etwas umständliche Ausrechnung von (26) ergibt:

$$\alpha^{-2l-5} \cdot 2^{-2l-3} \cdot (2l+2)! \cdot (2l+5).$$

Mit Rücksicht auf den konstanten Faktor folgt schließlich ($R = \text{Rydberg-Zahl}$):

$$(27) \quad \eta_{12} = 8 R h \frac{Z^3(Z-1)^{2l+3}}{[(l+2)Z-1]^{2l+5}} \frac{(l+1)^2(2l+5)}{2l+1}.$$

Dies ist unser Endresultat, $2 \eta_{12}$ gibt in der betrachteten Näherung den Energie-Unterschied zwischen Para- und Ortho-Niveaus [vgl. (19)] unter der Annahme $n = l + 1$ für helium-artige Atome der Kernladung Z . Numerische Werte von $\eta_{12}/R h$ sind von Heisenberg berechnet worden, wir stellen sie in Tabelle 5 zusammen; die eingeklammerten Zahlen sind die betreffenden Beobachtungswerte.

Tabelle 5.

	$l = 1 (2P)$	$l = 2 (3D)$	$l = 3 (4F)$
$Z = 2$	$7,65 \cdot 10^{-3}$ ($9,4 \cdot 10^{-3}$)	$2,57 \cdot 10^{-5}$ ($1,84 \cdot 10^{-5}$)	$5,25 \cdot 10^{-8}$ —
$Z = 3$	$3,07 \cdot 10^{-2}$ —	$1,89 \cdot 10^{-4}$ ($1,34 \cdot 10^{-4}$)	$6,95 \cdot 10^{-7}$ —

Eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist vorhanden, besonders bei größerem l ; wir haben Grund anzunehmen, daß sie durch Weiterführung der Störungs-Rechnung vervollkommen werden kann. Wichtiger als diese quantitative Übereinstimmung ist die qualitative Übereinstimmung der in den Abschnitten A und B abgeleiteten Struktur und Feinstruktur mit den Erfahrungs-Tatsachen und die numerische Berechnung des Grundterms (der Ionisierungs-Spannung, vgl. die Einleitung zu diesem §). Wir können daher sagen, daß das Helium-Problem wellenmechanisch gelöst ist, daß also (vgl. § 1, S. 170) die Wellenmechanik nicht mehr vor dem Dreikörper-Problem zurückschrecken braucht.

Die Methode, die Heisenberg für das Helium-Problem entwickelt hat, überträgt sich auf das Mehrkörper-Problem, also auf Atome mit mehr als zwei Elektronen. Dabei steigt der Grad der Austausch Entartung; die Determinante zur Berechnung der Energie-Störung ε wird bei N Elektronen vom Grade $N!$; statt eines Singulett- und Triplett-Systems treten im allgemeinen Falle mehrere Multipllett-Systeme auf. Ihre genauere Untersuchung ist nach den Prinzipien der Gruppentheorie besonders durch Arbeiten von W. Heisenberg, E. Wigner, J. von Neumann und H. Heitler gefördert worden. Auch im allgemeinen Falle zerlegen

sich die möglichen Eigenfunktionen in mehrere nicht miteinander kombinierende Systeme, die den Gruppen 1) und 2) von S. 275 entsprechen. In der Natur ist nur eine dieser Gruppen, nämlich diejenige von antisymmetrischem Charakter realisiert. Diese Antisymmetrie der Eigenfunktionen ist das wellenmechanische Äquivalent des Paulischen Prinzips und zugleich gegenwärtig die allgemeinste Formulierung desselben.

§ 9.

Wellenmechanische Umdeutung klassischer Größen.

Wir gehen von Schrödingers Dichte-Definition $\rho = u u^*$ aus und bilden mit ihr den wellenmechanischen Mittelwert der Koordinate q oder, wie wir auch sagen können, die Schwerpunkts-Koordinate des durch u gegebenen Wellenbildes:

$$(1) \quad \bar{q} = \int q \rho d\tau = \int q u u^* d\tau.$$

Der Kürze halber rechnen wir mit dem einzelnen Massenpunkt, verstehen also unter $d\tau$ das dreidimensionale Volumenelement; wir bemerken aber, daß sich alles Folgende leicht auf beliebige Systeme von Massenpunkten oder Elektronen erweitern läßt.

Machen wir in (1) u und u^* speziell gleich der n -ten Eigenfunktion eines irgendwie bestimmten wellenmechanischen Problems, so bedeutet \bar{q} zugleich das n -te Diagonal-Element q_{nn} der Koordinaten-Matrix. Wir erweitern (1), indem wir u durch u_n und u^* durch u_n^* ersetzen, und erhalten so das allgemeine Matrix-Element

$$(1a) \quad q_{nm} = \int q u_n u_m^* d\tau.$$

A. Energie und Impuls.

Analog definieren wir den wellenmechanischen Mittelwert der potentiellen Energie V durch¹⁾

$$(2) \quad U = \int V u u^* d\tau.$$

Ist speziell $u = u_n$ (n -te Eigenfunktion), so wird $U = V_{nn}$ (Diagonal-Element der V -Matrix). Auch hier können wir verallgemeinernd zu dem beliebigen Matrix-Element V_{nm} übergehen.

¹⁾ Die hier einzuführende Bezeichnung U hat natürlich nichts zu tun mit der früheren Bezeichnung $V = E_0 + U$.

Wenn V unabhängig von t ist, gilt in der gewöhnlichen Mechanik der Energie-Satz in der einfachen Form

$$(3) \quad E = K + V \dots (K = \text{kinetische Energie})$$

und es reduziert sich in der Wellenmechanik die Differentialgleichung für u auf die zeit-freie Wellengleichung:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi + (E - V) \psi = 0.$$

Hieraus entsteht durch Multiplikation mit ψ^* und Integration

$$(4) \quad \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \int \Delta \psi \psi^* d\tau + E - U = 0.$$

Dabei haben wir berücksichtigt, daß wegen der Konstanz von E und wegen der Normierungs-Bedingung für ψ

$$\int E \psi \psi^* d\tau = E$$

wird, und daß wegen

$$u = \psi e^{\frac{2\pi i}{\hbar} Et}, \quad u^* = \psi^* e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} Et}$$

der in (2) definierte Mittelwert U jetzt identisch wird mit

$$U = \int V \psi \psi^* d\tau.$$

Der Vergleich von (4) und (3) fordert dazu auf, das wellenmechanische Analogon der kinetischen Energie zu sehen in:

$$(5) \quad K = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \right)^2 \int \Delta \psi \psi^* d\tau.$$

Um diesen Ausdruck äußerlich der elementaren Definition

$$(5a) \quad K = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

anzugleichen, könnten wir (5) nach dem Greenschen Satze umformen in

$$(5b) \quad K = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi} \right)^2 \int \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \psi^*}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial \psi^*}{\partial z} \right) d\tau.$$

Wir werden aber alsbald lernen, daß die eigentliche Analogie zu (5a) nicht in der Form (5b), sondern gerade in (5) vorliegt.

Zunächst müssen wir das wellenmechanische Analogon zu dem Impuls p suchen. Eigentlich steckt seine Definition schon in derjenigen des Stromes S , Kap. I, § 8, Gl. (8). Wenn wir nämlich S mit m/e multiplizieren, gehen wir von dem wellenmechanischen oder wahrscheinlichen Werte der transportierten Ladung zu dem

entsprechend definierten Werte der transportierten Masse über. Dies ist der spezifische Impuls für eine bestimmte Stelle des wellenmechanischen Feldes, ebenso wie S der spezifische Strom war. Wir erhalten so:

$$(6) \quad \frac{m}{e} S = \frac{\hbar}{4\pi i} (u \operatorname{grad} u^* - u^* \operatorname{grad} u).$$

Um von hieraus den gesamten Impuls zu bekommen, haben wir nur noch nach $d\tau$ zu integrieren:

$$(6a) \quad p = \frac{\hbar}{4\pi i} \int (u \operatorname{grad} u^* - u^* \operatorname{grad} u) d\tau.$$

Daneben gilt ersichtlich

$$(6b) \quad 0 = \frac{\hbar}{4\pi i} \int (u \operatorname{grad} u^* + u^* \operatorname{grad} u) d\tau;$$

denn das Integral in dieser letzten Gleichung kann geschrieben werden

$$\int \operatorname{grad} (u u^*) d\tau$$

und läßt sich durch eine partielle Integration auf ein Oberflächen-Integral im Unendlichen zurückführen, das, wenigstens bei den mit diskreten¹⁾ Eigenwerten definierten Lösungen u , sicher verschwindet. Durch Addition der beiden Gln. (6a, b) folgt dann als vereinfachte Form von (6a):

$$(7) \quad p = \frac{\hbar}{2\pi i} \int u \operatorname{grad} u^* d\tau.$$

Dies ist unsere wellenmechanische Umdeutung des klassischen Impuls-Begriffes. Wir erweitern (7) zur Darstellung der Impuls-Matrix:

$$(7a) \quad p_{nm} = \frac{\hbar}{2\pi i} \int u_n \operatorname{grad} u_m^* d\tau.$$

Wir wollen (7) eine für das Folgende wichtige symbolische Form geben:

$$(8) \quad \begin{cases} p = \int u \pi u^* d\tau, \\ \pi = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q} = \frac{\hbar}{2\pi i} \operatorname{grad}. \end{cases}$$

¹⁾ Bei den Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums ist die Ordnung des Verschwindens im Unendlichen geringer, so daß hier eine gewisse Vorsicht geboten ist. Wir setzen im folgenden diskrete Eigenwerte voraus, um die Oberflächen-Integrale im Unendlichen stets weglassen zu können, was im einzelnen Falle ohne weitere Begründung geschehen wird.

π nennen wir „Impuls-Operator“. Er ist auf die dahinter stehende Größe u^* anzuwenden. Die Reihenfolge, in der der Operator π und die Faktoren u, u^* auftreten, ist natürlich wesentlich. Operatoren sind nicht kommutativ. Dagegen können wir in Gl. (1), in der nur gewöhnliche Faktoren auftreten, die Reihenfolge vertauschen und können diese Gleichung ersichtlich auch in die zu (8) analoge Form bringen:
$$\bar{q} = \int u q u^* d\tau.$$

In der Diracschen Terminologie heißen gewöhnliche Faktoren „c-numbers“ (classische Zahlen), Operatoren „q-numbers“ (quantentheoretische Zahlen).

Die Einführung des Operators π hängt zusammen mit der klassischen Verknüpfung von Impuls p und Wirkungsfunktion S [S wird weiterhin in anderer Bedeutung gebraucht als in Gl. (6)]:

$$p = \frac{\partial S}{\partial q}.$$

Wir erinnern an die ursprüngliche Einführung der Wellengleichung in Kap. I, § 1 und ihre Ableitung aus der Hamiltonschen Gleichung

$$\sum p^2 = \sum \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)^2 = 2m(E - V).$$

Setzen wir hier für p bzw. für den Differentialquotienten $\partial S / \partial q$ das Symbol π , d. h. den Operator $(h/2\pi i) \partial / \partial q$ ein und wenden die ganze Gleichung auf ψ an, so entsteht in der Tat genau die Wellengleichung in der Form (11) von S. 6.

Zugleich liegt herein bereits die Rechtfertigung für unseren Ausdruck (5) der kinetischen Energie. Tragen wir nämlich in den klassischen Ausdruck (5a) jeweils π statt p ein und integrieren nach dem Vorbild der Gl. (8), so entsteht

$$(8a) \quad \left\{ \begin{aligned} K &= \frac{1}{2m} \int u (\pi_x^2 + \pi_y^2 + \pi_z^2) u^* d\tau \\ &= \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \int u \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) u^* d\tau, \end{aligned} \right.$$

und dies ist in der Tat genau unser Ausdruck (5), nur daß jetzt u und u^* an Stelle der früheren etwas spezielleren Größen ψ und ψ^* getreten sind.

Zur Erläuterung unserer Definition (7) des wellenmechanischen Impulses betrachten wir den Fall eines Elektrons, das sich kräftefrei in der x -Richtung bewegt. Wir stellen es durch eine ebene Welle dar (vgl. auch Kap. I, § 1):
$$u = a e^{-ikx + i\omega t}.$$

Dabei sind k und ω definiert durch:

$$(8b) \quad \begin{cases} k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mK}; & \omega = \frac{2\pi}{h} E; \\ E = mc^2 + K = \text{Ruhenergie} \\ \quad \quad \quad + \text{kinetische Energie des Elektrons.} \end{cases}$$

Für die Dichte ϱ und den Strom S bekommen wir wegen unserer besonderen Form von u

$$\varrho = e \cdot a^2, \quad S_x = \frac{h}{2\pi} \frac{e}{m} a^2 k, \quad S_y = S_z = 0$$

und für p nach (7)

$$p = p_x = \frac{h}{2\pi} a^2 k \int d\tau.$$

Nun ist $\int a^2 d\tau = 1$ [Normierungsbedingung]¹⁾, also

$$(8c) \quad p_x = \frac{hk}{2\pi} = \frac{h}{\lambda},$$

wo λ wie in Kap. I, § 1 die de Brogliesche Wellenlänge des Teilchens bedeutet. Daß diese Größe die Rolle des Impulses spielt, ist leicht zu sehen. Es gilt nämlich

$$\frac{1}{2m} p_x^2 = K,$$

denn nach (8b) ist

$$\frac{1}{2m} \cdot \frac{h^2 k^2}{(2\pi)^2} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \cdot 2m \cdot K = K.$$

B. Schwerpunkts-Satz²⁾.

Wir zerlegen den Schwerpunkts-Satz der klassischen Mechanik in die beiden Gleichungen („Impuls-Definition“ und „Impuls-Satz“):

$$p = m \dot{q} \quad \text{und} \quad \dot{p} = -\text{grad } V.$$

¹⁾ a wird also unendlich klein, wie man nicht anders erwarten kann, denn die Dichte des Elektrons in einer ebenen Welle ist gleichmäßig über den ganzen unendlichen Raum verteilt (vgl. auch Kap. I, § 3, E und § 7, D am Ende).

²⁾ Vgl. hierzu die etwas speziellere Darstellung des Schwerpunktsatzes für eine Dimension bei P. Ehrenfest, Zeitschr. f. Phys. **45**, 455 (1927); ferner A. E. Ruark, Phys. Rev. **31**, 533 (1928).

Die wellenmechanische Umdeutung derselben schreiben wir, indem wir unter \bar{q} und p die Ausdrücke (1) und (7) verstehen und grad V nach dem Verfahren von Gl. (2) bilden:

$$(9) \quad p = m\dot{\bar{q}}, \quad (10) \quad \dot{p} = - \int u u^* \text{grad } V d\tau.$$

Zum Beweise berechnen wir aus (1) und (7) [man beachte, daß q in (1) und grad in (7) zeit-unabhängig sind]:

$$(9a) \quad \dot{\bar{q}} = \int q (\dot{u} u^* + u \dot{u}^*) d\tau,$$

$$(10a) \quad \dot{p} = \frac{h}{2\pi i} \int (\dot{u} \text{grad } u^* + u \text{grad } \dot{u}^*) d\tau.$$

Hier müssen wir die Differentialquotienten nach der Zeit aus den Gln. (13) und (13a), Kap. I, § 5 einsetzen:

$$(11) \quad \begin{cases} \dot{u} = \frac{h}{4\pi i m} \left(\Delta u - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V u \right), \\ \dot{u}^* = - \frac{h}{4\pi i m} \left(\Delta u^* - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V u^* \right). \end{cases}$$

Dann hebt sich in (9a) das Glied mit V heraus, und es bleibt

$$(12) \quad m\dot{\bar{q}} = \frac{h}{4\pi i} \int q (u^* \Delta u - u \Delta u^*) d\tau.$$

Nun ist

$$\begin{aligned} u^* \Delta u - u \Delta u^* &= u^* \text{div grad } u - u \text{div grad } u^* \\ &= \text{div} (u^* \text{grad } u - u \text{grad } u^*). \end{aligned}$$

Durch partielle Integration von (12) schafft man die „Divergenz“ fort. Ist z. B. $q = x$, so liefert von den drei Differentialquotienten, aus denen sich div in rechtwinkligen Koordinaten zusammensetzt, nur derjenige nach x einen von Null verschiedenen Wert. In diesem Falle ergibt sich aus (12)

$$m\dot{x} = - \frac{h}{4\pi i} \int \left(u^* \frac{\partial u}{\partial x} - u \frac{\partial u^*}{\partial x} \right) d\tau;$$

nach (6a) ist aber die rechte Seite nichts anderes als p_x . Damit ist Gl. (9) bewiesen.

Um Gl. (10) zu beweisen, formen wir zunächst (10a) durch partielle Integration im zweiten Gliede der rechten Seite um. Wir erhalten so:

$$\dot{p} = \frac{h}{2\pi i} \int (\dot{u} \text{grad } u^* - \dot{u}^* \text{grad } u) d\tau.$$

Einsetzen aus (11) gibt

$$(13) \quad \dot{p} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} (I + II),$$

$$(13a) \quad I = \int (\mathcal{A}u \operatorname{grad} u^* + \mathcal{A}u^* \operatorname{grad} u) d\tau,$$

$$(13b) \quad II = -\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \int (Vu \operatorname{grad} u^* + Vu^* \operatorname{grad} u) d\tau.$$

Wir beschäftigen uns zunächst mit II . Durch abermalige partielle Integration folgt

$$\int Vu \operatorname{grad} u^* d\tau = -\int u^* \operatorname{grad} (Vu) d\tau = -\int u^* u \operatorname{grad} V d\tau \\ - \int u^* V \operatorname{grad} u d\tau.$$

Beim Einsetzen in II hebt sich das letzte Glied heraus, und es bleibt

$$II = \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \int u^* u \operatorname{grad} V d\tau.$$

Nehmen wir vorweg, daß $I = 0$ wird, so geht (13) über in

$$\dot{p} = -\int uu^* \operatorname{grad} V d\tau,$$

und dies ist genau die zu beweisende Gl. (10), d. h. der Impuls-Satz bzw. der zweite Teil des Schwerpunkts-Satzes.

Der Nachweis des Verschwindens von I beruht auf der folgenden Identität:

$$(14) \quad \mathcal{A}u \operatorname{grad} u^* + \mathcal{A}u^* \operatorname{grad} u = \operatorname{div} T.$$

Hier ist T ein symmetrischer Tensor¹⁾ mit den Komponenten

$$(15) \quad T_{ik} = \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial u^*}{\partial x_k} + \frac{\partial u^*}{\partial x_i} \frac{\partial u}{\partial x_k} - \delta_{ik} \sum_j \frac{\partial u}{\partial x_j} \frac{\partial u^*}{\partial x_j}.$$

i, k, j haben die Zahlenwerte 1, 2, 3, wobei $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$ zu denken ist. δ_{ik} ist der bekannte Einheits-Tensor. $\operatorname{div} T$ meint einen Vektor, dessen i -Komponente gegeben wird durch

$$\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} T_{ik},$$

also nach (15) durch

$$\frac{\partial u}{\partial x_i} \sum \frac{\partial^2 u^*}{\partial x_k^2} + \frac{\partial u^*}{\partial x_i} \sum \frac{\partial^2 u}{\partial x_k^2} + \sum \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k} \frac{\partial u^*}{\partial x_k} + \sum \frac{\partial^2 u^*}{\partial x_i \partial x_k} \frac{\partial u}{\partial x_k} \\ - \frac{\partial}{\partial x_i} \sum \frac{\partial u}{\partial x_k} \frac{\partial u^*}{\partial x_k}.$$

¹⁾ Unser T hängt enge mit dem von Schrödinger, Ann. d. Phys. 82, 265 (1927), eingeführten Tensor S zusammen.

Im letzten Gliede haben wir wegen der Bedeutung von δ_{ik} ersetzt

$$\delta_{ik} \sum \frac{\partial}{\partial x_k} \quad \text{durch} \quad \frac{\partial}{\partial x_i}$$

und haben für den in (15) benutzten Summations-Index j bequemerweise k geschrieben. Ausführung der Differentiation in diesem letzten Gliede zeigt unmittelbar, daß es sich gegen die beiden vorangehenden Glieder hebt. Die beiden ersten Glieder sind aber identisch mit der i -Komponente der linken Seite von (14). Hiernach ist Gl. (14) bewiesen. Damit ist aber auch gezeigt, daß I verschwindet. Denn nach (13a) und (14) haben wir

$$I = \int \operatorname{div} T d\tau = \sum \int \frac{\partial}{\partial x_k} T_{ik} d\tau = 0.$$

C. Flächen-Satz.

Wir bedürfen zu seiner Formulierung der wellenmechanischen Übertragung des Begriffes „Impuls-Moment“ einerseits und des Begriffes „Kraft-Moment“ andererseits. Das Impuls-Moment in bezug auf einen willkürlichen Anfangspunkt, von dem aus der Radius-Vektor r gezählt wird, ist klassisch definiert durch $[r p]$. Es wird nach Gl. (8) wellenmechanisch symbolisiert durch

$$(16) \quad P = \int u[r\pi] u^* d\tau = \frac{h}{2\pi i} \int u[r \operatorname{grad} u^*] d\tau.$$

Das Kraft-Moment ist klassisch, beim Vorhandensein eines Potentials V , in bezug auf den gleichen Anfangspunkt gegeben durch $-[r \operatorname{grad} V]$ und lautet ins Wellenmechanische übertragen:

$$(17) \quad M = - \int u[r \operatorname{grad} V] u^* d\tau.$$

Die Behauptung des Flächen-Satzes ist:

$$(18) \quad \dot{P} = M.$$

Zum Beweise hat man zu berechnen:

$$(19) \quad \dot{P} = \frac{h}{2\pi i} \left\{ \int \dot{u} [r \operatorname{grad} u^*] d\tau + \int u [r \operatorname{grad} \dot{u}^*] d\tau \right\}.$$

Das zweite Integral wird zunächst umgeformt nach dem Schema

$$(19a) \quad \int u x \frac{\partial v}{\partial y} d\tau = - \int \frac{\partial u}{\partial y} x v d\tau,$$

mit $v = \dot{u}^*$ liefert dies:

$$\int u [r \operatorname{grad} \dot{u}^*] d\tau = - \int \dot{u}^* [r \operatorname{grad} u] d\tau.$$

Somit kommt statt (19)

$$(20) \quad \dot{P} = \frac{h}{2\pi i} \left\{ \int u [\text{r grad } u^*] d\tau - \int u^* [\text{r grad } u] d\tau \right\}.$$

Jetzt hat man die Gl. (11) heranzuziehen. Wir schreiben, ähnlich wie in (13):

$$(21) \quad \dot{P} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \{I + II\},$$

$$(21a) \quad I = \int \{ \mathcal{A}u [\text{r grad } u^*] + \mathcal{A}u^* [\text{r grad } u] \} d\tau,$$

$$(21b) \quad II = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} \int \{ Vu [\text{r grad } u^*] + Vu^* [\text{r grad } u] \} d\tau.$$

Auch hier verschwindet das Integral I . Denn wir haben mit Rücksicht auf (14):

$$I = \int [\text{r}, \mathcal{A}u \text{ grad } u^* + \mathcal{A}u^* \text{ grad } u] d\tau = \int [\text{r}, \text{div } T] d\tau.$$

Indem wir die durch die Indizes ik gegebene Komponente des Vektorproduktes betrachten und die in (15) gebrauchte Indizierung benutzen, erhalten wir

$$I = \int \left\{ x_i \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} T_{kj} - x_k \sum_j \frac{\partial}{\partial x_j} T_{ij} \right\} d\tau.$$

Daraus folgt nach der Regel (19a)

$$(22) \quad I = - \int \{ T_{ki} - T_{ik} \} d\tau,$$

und dies ist in der Tat Null wegen der Symmetrie des Tensors T .

Sodann wenden wir auf das erste Integral in II die Regel (19a) an:

$$\begin{aligned} \int Vu [\text{r grad } u^*] d\tau &= - \int u^* [\text{r grad } (Vu)] d\tau \\ &= - \int uu^* [\text{r grad } V] d\tau - \int u^* V [\text{r grad } u] d\tau. \end{aligned}$$

Hier hebt sich das letzte Integral mit dem zweiten Integral in (21b) auf. Man erhält also aus (21b) und (17)

$$(23) \quad II = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} \int uu^* [\text{r grad } V] d\tau = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} M.$$

Gl. (21) wird daraufhin mit (18) identisch.

Damit ist der Flächensatz in seiner allgemeinen Gestalt bewiesen. Die besondere Form, wie sie beim Kepler-Problem

als Erhaltung des Impuls-Momentes oder als Konstanz der Flächen-Geschwindigkeit auftritt, ergibt sich, wenn wir V als reine Funktion von r voraussetzen (Zentral-Kraft). Dann wird

$$\text{grad } V = \frac{r}{r} \frac{dV}{dr}$$

und daher

$$(24) \quad [r \text{ grad } V] = \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} [r r] = 0, \quad M = 0.$$

Es folgt also im besonderen

$$(25) \quad \dot{P} = 0, \quad P = \text{Const.}$$

D. Virial-Satz.

Während das Kraft-Moment durch vektorielle, wird das Virial durch skalare Multiplikation von r mit $-\text{grad } V$ definiert. Wir bezeichnen das Virial etwa mit R und schreiben klassisch

$$R = - (r \text{ grad } V).$$

Die wellenmechanische Umdeutung wird lauten

$$(26) \quad R = - \int u u^* (r \text{ grad } V) d\tau.$$

Als Virial-Satz bezeichnet man in der klassischen Mechanik bekanntlich die unmittelbar aus dem Impuls-Satz folgende Beziehung

$$(27) \quad \frac{d}{dt} (r p) = 2K + R.$$

Auf periodische oder quasi-periodische Bahnen angewandt, gestattet sie den Schluß: Der Mittelwert der doppelten kinetischen Energie ist dem Mittelwert des Virials entgegengesetzt gleich. Derselbe Schluß ist auch für die Wellenmechanik nützlich.

Wir beweisen das wellenmechanische Analogon zu Gl. (27), indem wir von der zu $(r p)$ analog gebildeten Größe ausgehen [vgl. (8)]:

$$(28) \quad Q = \int u (r \pi) u^* d\tau = \frac{h}{2\pi i} \int u (r \text{ grad } u^*) d\tau.$$

Ihre Ableitung nach t entspricht der linken Seite von (27):

$$(29) \quad \begin{cases} \dot{Q} = \frac{h}{2\pi i} \int \{ \dot{u} (r \text{ grad } u^*) + u (r \text{ grad } \dot{u}^*) \} d\tau \\ = \frac{h}{2\pi i} \int \{ \dot{u} (r \text{ grad } u^*) - \dot{u}^* [3u + (r \text{ grad } u)] \} d\tau. \end{cases}$$

Bei der letzten Umformung ist von der mit (19a) verwandten Relation Gebrauch gemacht worden:

$$(29a) \quad \begin{cases} \int u \sum x_i \frac{\partial v}{\partial x_i} d\tau = - \int v \sum \frac{\partial}{\partial x_i} (x_i u) d\tau \\ = - \int v \left(3u + \sum x_i \frac{\partial u}{\partial x_i} \right) \dots \begin{cases} i = 1, 2, 3, \\ x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z. \end{cases} \end{cases}$$

Tragen wir \dot{u} und \dot{u}^* aus (11) in (29) ein, so erhalten wir

$$(30) \quad \dot{Q} = - \frac{h^2}{8\pi^2 m} (I + II)$$

mit den Abkürzungen:

$$(31) \quad \begin{cases} I = \int \mathcal{A}u (\text{r grad } u^*) + \mathcal{A}u^* [3u + (\text{r grad } u)] d\tau, \\ II = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int \{Vu (\text{r grad } u^*) + Vu^* [3u + (\text{r grad } u)]\} d\tau. \end{cases}$$

Wir formen zunächst I um, indem wir den Tensor T aus (14) einführen:

$$(31a) \quad I = \int (\text{r div } T) d\tau + 3 \int u \mathcal{A}u^* d\tau.$$

Das erste Glied reduziert sich bei partieller Integration auf

$$\begin{aligned} - \int \sum T_{ii} d\tau &= - \int \left\{ 2 \sum \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial u^*}{\partial x_i} - 3 \sum \frac{\partial u}{\partial x_j} \frac{\partial u^*}{\partial x_j} \right\} d\tau \\ &= + \int \sum \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial u^*}{\partial x_i} d\tau = - \int u \mathcal{A}u^* d\tau. \end{aligned}$$

Fügen wir das zweite Glied aus (31) hinzu und berücksichtigen (8a), so ergibt sich

$$(31b) \quad I = 2 \int u \mathcal{A}u^* d\tau = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot 2K.$$

Sodann formen wir das erste Integral in II nach (29a) um:

$$\begin{aligned} \int Vu (\text{r grad } u^*) d\tau &= - 3 \int V_1 u u^* d\tau - \int Vu^* (\text{r grad } u) \\ &\quad - \int u^* u (\text{r grad } V) d\tau. \end{aligned}$$

Die beiden ersten Integrale rechts heben sich gegen die beiden letzten Glieder in der Definitions-Gleichung (31) von II fort, und es bleibt nach (26):

$$(31c) \quad II = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int u^* u (\text{r grad } V) d\tau = - \frac{8\pi^2 m}{h^2} R.$$

Eintragen von (31 b, c) in (30) liefert also in der Tat das Analogon zu der klassischen Form (27) des Virialsatzes:

$$(32) \quad \dot{Q} = 2K + R.$$

Handelt es sich im besonderen um einen stationären Zustand, bei dem die Zeit-Abhängigkeit von u und u^* durch

$$e^{\pm \frac{2\pi i}{h} Et}$$

gegeben ist, so wird Q von t unabhängig und $\dot{Q} = 0$. Während wir also in der klassischen Mechanik über die Zeit ausdrücklich mitteln müssen, um die linke Seite von (27) zum Verschwinden zu bringen, impliziert die wellenmechanische Methode diese Mittelung und bewirkt von selbst das Verschwinden der linken Seite von (32). Für stationäre Zustände gilt also stets:

$$(33) \quad R = -2K.$$

Sind überdies alle Kräfte, die in V zusammengefaßt werden, elektrischen Ursprungs, so wird V eine homogene Funktion — 1ten Grades der Koordinaten, und es gilt der Eulersche Satz, vgl. Zusatz 5, S. 772:

$$(r \text{ grad } V) = -V;$$

aus (26) und (2) folgt dann:

$$R = \int uu^* V d\tau = U.$$

Gl. (33) besagt also: Das wellenmechanische Mittel der kinetischen Energie ist gleich der Hälfte des wellenmechanischen Mittels der potentiellen Energie, mit umgekehrten Vorzeichen genommen. Der Nutzen des entsprechenden Satzes in der älteren Quantentheorie ist wohlbekannt. Auch in der Wellenmechanik haben wir schon gelegentlich, vgl. Kap. I, § 7, B, davon Gebrauch gemacht. Man beachte dabei den Parallelismus zwischen unserem jetzigen Beweis des Satzes und dem früheren Beweis in Zusatz 5.

E. Differentieller Flächen-Satz.

Außer dem integralen Flächensatz, den wir unter C behandelt haben, gibt es auch einen sehr interessanten differentiellen oder spezifischen Flächensatz, der uns im folgenden § nützlich sein wird. Wir beschränken uns dabei auf die einfachste zeit-freie Wellengleichung, die wir abkürzend schreiben:

$$(34) \quad (\mathcal{A} + \lambda) \psi = 0, \quad \lambda = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V).$$

Von dieser Gleichung bilden wir das Moment mit Bezug auf einen (geeignet gewählten) Punkt $r = 0$, wenden also auf (34) den „Momenten-Operator“

$$(35) \quad M = [r \text{ grad}]$$

gliedweise an. Es entsteht:

$$(36) \quad M \Delta \psi + \lambda M \psi = -M \lambda \cdot \psi.$$

Hier bedeutet, da E konstant ist,

$$-M \lambda = \frac{8 \pi^2 m}{h^2} [r \text{ grad } V]$$

das nicht integrierte Kraft-Moment (abgesehen von einem konstanten Faktor), im Gegensatz zu dem früheren integralen Kraft-Moment M aus Gl. (17). Wir werden zeigen, daß

$$(37) \quad M \Delta \psi = \Delta M \psi$$

gilt, so daß wir (36) auch schreiben können:

$$(38) \quad (\Delta + \lambda) M \psi = -M \lambda \cdot \psi.$$

Diese Gleichung ist besonders interessant in dem Falle, wo V eine reine Funktion von r und daher, vgl. (24), $M \lambda = 0$ wird. Dann genügt nach (38) $M \psi$ derselben linearen Differential-Gleichung wie ψ selbst, nämlich der Gleichung

$$(39) \quad (\Delta + \lambda) M \psi = 0.$$

$M \psi$ muß sich also in gewisser Weise linear mit konstanten Koeffizienten aus den Integralen von (34), d. h. aus den Eigenfunktionen ψ zusammensetzen, die zum gleichen Eigenwert E gehören. Dies ist das wellenmechanische Äquivalent des speziellen Flächensatzes, d. h. der Erhaltung des Impuls-Momentes, und zwar nunmehr in differentieller, nicht wie oben in integraler Form.

Wir haben den Beweis von (37) nachzutragen. Und zwar tun wir dies zunächst etwas unsymmetrisch in rechtwinkligen Koordinaten x, y, z ; dabei genügt es, die Komponente

$$M_{xy} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}$$

zu betrachten. Wir wenden sie auf die drei Summanden von $\Delta \psi$ einzeln an. Bei $\partial^2 \psi / \partial z^2$ ergibt sich ersichtlich ohne weiteres

$$M \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} M \psi,$$

dagegen erhält man bei den beiden anderen Summanden

$$(39a) \quad \left\{ \begin{aligned} M \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} &= x \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^2 \partial y} - y \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \\ &\quad - 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}, \end{aligned} \right.$$

$$(39b) \quad \left\{ \begin{aligned} M \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} &= x \frac{\partial^3 \psi}{\partial y^3} - y \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \\ &\quad + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y}. \end{aligned} \right.$$

In der Summe aller drei Ausdrücke fällt nun in der Tat das Zusatzglied mit $\partial^2 \psi / \partial x \partial y$ fort, und man erhält, in Übereinstimmung mit (37): $M \mathcal{A} \psi = \mathcal{A} M \psi$.

Unser Beweis ist nicht ganz befriedigend, weil M ein Vektor ist, während der Differential-Operator \mathcal{A} nur auf einen Skalar angewandt werden soll. Dieser Umstand fällt zwar bekanntlich bei der Benutzung rechtwinkliger Vektor-Komponenten nicht ins Gewicht, steht aber der Benutzung anderer, z. B. Polar-Koordinaten, im Wege. Wir geben deshalb neben (37) die allgemeine vektorielle, d. h. für beliebige Koordinaten gültige Form an:

$$(37a) \quad M \mathcal{A} \psi = - \text{rot rot } M \psi,$$

so daß wir statt (38) erhalten:

$$(38a) \quad (- \text{rot rot} + \lambda) M \psi = - M \lambda \cdot \psi.$$

Der Beweis von (37a) wird am bequemsten mit dem symbolischen ∇ -Operator der gewöhnlichen Vektor-Rechnung geführt. Man hat ja

$$\begin{aligned} \text{rot } M \psi &= [\nabla [r \nabla]] \psi = r (\nabla \nabla) \psi - \nabla (\nabla r) \psi \\ &= r \mathcal{A} \psi - 3 \text{ grad } \psi. \end{aligned}$$

Nimmt man hier nochmals die „Rotation“, so fällt das letzte Glied fort, und man erhält

$$\text{rot rot } M \psi = [\nabla r] \mathcal{A} \psi = - [r \nabla] \mathcal{A} \psi = - M \mathcal{A} \psi,$$

also in der Tat Gl. (37a).

Wir wenden Gl. (39) auf das Kepler-Problem an oder allgemeiner auf eine Bewegung unter dem Einfluß beliebiger Zentralkräfte, die von einem Kern an der Stelle $r=0$ ausgehen. Wir schließen wie oben, daß sich $M \psi$ linear mit konstanten Koeffizienten aus den Eigenfunktionen ψ zusammensetzen müsse, die zum gleichen E gehören. (Es kommen dabei nur die Eigenfunktionen, d. h. die stetigen Lösungen der Wellengleichung in Betracht, nicht die

übrigen in den singulären Punkten unstetigen Lösungen, weil $M\psi$ dieselben Stetigkeits-Eigenschaften besitzt wie ψ .) Beim Kepler-Problem gehören zu einem Eigenwert $E = E_n$ alle Eigenfunktionen, die in der Haupt-Quantenzahl n übereinstimmen; bei einem Atom mit beliebiger Zentralkraft ist die Entartung geringer, der Eigenwert $E = E_{n,l}$ hängt außer von n auch von l ab (Auseinanderfallen der Balmer-Terme in die S -, P -, D -, ... Terme). Die Entartung betrifft dann nur noch die dritte Quantenzahl m , so daß zu gegebenem E nur die $2l + 1$ verschiedenen Eigenfunktionen $\psi = \psi_m$ gehören, die sich durch den Index m unterscheiden. Wir haben deshalb $M\psi$ allgemein als lineare Kombination dieser Eigenfunktionen ψ_m anzusetzen:

$$(40) \quad M\psi = \sum C_m \psi_m,$$

wo die C_m Konstanten sind, die von Fall zu Fall bestimmt werden müssen.

Am einfachsten geschieht dies bei der xy -Komponente von M (dem „Moment um die z -Achse“). Hier gilt nämlich nach den an Gl. (2) in Kap. I, § 10 anschließenden Bemerkungen:

$$(41) \quad M_{xy}\psi = x \frac{\partial \psi}{\partial y} - y \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial \varphi},$$

sofern wir die z -Achse zur Polar-Achse eines r, ϑ, φ -Systems wählen. Schreiben wir überdies die Eigenfunktion ψ , von der wir ausgehen, in der Form $\psi = R \cdot P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$, so haben wir nach (41) $M_{xy}\psi = im\psi$. Die Summe in (40) wird in diesem Falle also eingliedrig; wir haben $C_m = im$ und $C_{m'} = 0$ für alle m' , die von dem m der Ausgangsfunktion verschieden sind.

Dagegen findet man für die beiden anderen Komponenten von M durch Rechnungen mit Kugelfunktionen, die hier unterdrückt werden mögen:

$$(41a) \quad \left\{ \begin{array}{l} M_{yz}\psi_m = \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cos \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi_m \\ \quad = -\frac{i}{2} [\psi_{m+1} + \{l(l+1) - (m-1)m\} \psi_{m-1}], \\ M_{zx}\psi_m = \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi_m \\ \quad = -\frac{1}{2} [\psi_{m+1} - \{l(l+1) - (m-1)m\} \psi_{m-1}]. \end{array} \right.$$

Die Summe (40) wird hier also zweigliedrig.

Es ist klar, daß sich das Verfahren, welches uns von (34) zu (39) führte, iterieren läßt. Setzen wir z. B. wieder voraus: $M\lambda = 0$, d. h. $V = V(r)$, und verstehen unter M_1, M_2 irgend zwei rechtwinklige Komponenten des Momenten-Vektors (35), so haben wir ersichtlich

$$M_1(\mathcal{A} + \lambda) M_2 \psi = (\mathcal{A} + \lambda) M_1 M_2 \psi = 0.$$

Also muß sich im Sinne der Gl. (40) auch $M_1 M_2 \psi$ linear aus den Eigenfunktionen ψ desselben Eigenwertes zusammensetzen lassen. Dasselbe gilt von einer Summe solcher Produkte $M_1 M_2$ oder von einem Produkte von mehr als zwei Faktoren M .

Wir betrachten speziell, zur Vorbereitung des folgenden §, die Summe der Quadrate

$$(42) \quad M^2 = M_{xy}^2 + M_{yz}^2 + M_{zx}^2,$$

angewandt auf irgend eine Eigenfunktion des Kepler-Problems von der azimuthalen Quantenzahl l , und behaupten, daß dann die Darstellung (40) übergeht in die einfache Relation:

$$(43) \quad M^2 \psi = -l(l+1) \psi.$$

Die Bedeutung des Operators (42) ist nämlich nach (41) und (41 a):

$$(43a) \quad \left\{ \begin{aligned} M^2 &= \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cos \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \\ &\quad + \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \\ &= \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \end{aligned} \right.$$

Dies ist aber nach Kap. I, § 2, Gl. (1) ff. gerade der Differential-Ausdruck in der Gleichung der Kugelflächenfunktionen (vgl. S. 10); er liefert, angewandt auf eine Kugelflächenfunktion vom Grade l , d. h. auf ein Aggregat der Form

$$S = \sum_{-l}^{+l} c_m P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi},$$

nach Gl. (1a) und (11) in Kap. I, § 2 den Wert $-l(l+1)S$. Damit ist Gl. (43) bewiesen.

Ändern wir noch die Bedeutung von M in (35) dahin ab, daß wir den Faktor $h/2\pi i$ hinzufügen, was nach der Definition des Impuls-Operators π in Gl. (8) sinngemäß ist, schreiben wir also statt (35)

$$(44) \quad M = \frac{h}{2\pi i} [\text{r grad}],$$

so geht (43) über in

$$M^2 \psi = l(l+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \psi.$$

Wir können dann sagen, indem wir die Quadratwurzel in etwas kühner Weise ausziehen, daß

$$(43b) \quad |M| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

sei. Diese Formel vertritt gewissermaßen die Darstellung des Bahn-Impulses in der alten Quantentheorie

$$|M| = l \frac{h}{2\pi}$$

und liefert den Ersatz von l^2 durch $l(l+1)$, den wir z. B. in Kap. 8, S. 629 nötig hatten, um die anschauliche Ableitung des anomalen Zeeman-Effektes überführen zu können in die empirisch bestätigte Landésche g -Formel.

F. Ungenauigkeits-Relation und Unschärfe.

Schrödinger hat am Beispiel des Oscillators gezeigt, daß unter Umständen eine räumlich begrenzte Wellengruppe, ein „Wellenpaket“, zusammenhalten kann, ohne merklich zu diffundieren. Auch andere einfache Bewegungs-Typen (freier Fall, Kreisbewegung usw.) sind unter dem gleichen Gesichtspunkt untersucht worden. Das Interesse an diesen Fragen entsprang wohl letzten Endes aus dem Wunsche, den materiellen Punkt, z. B. das Elektron, wellenmechanisch zu konstruieren und in kontinuierliche Feld-Verteilungen aufzulösen. Wir halten dieses Bestreben, wie schon im Vorwort bemerkt, für illusorisch. Deshalb haben wir im vorhergehenden nicht nach dem räumlichen Zusammenhalt der Wellenbilder gefragt, sondern nach ihrem Verhalten zu den mechanischen Grundgesetzen. Mag das Wellenbild im Laufe seiner Bewegung noch so sehr auseinanderfließen, so kann man einen Punkt scharf definieren, der dem gewöhnlichen Schwerpunkts-Satz gehorcht. Desgleichen kann man auf Grund des Wellenbildes ein Moment definieren, das bei der Bewegung unter gewissen Umständen konstant bleibt, unter anderen sich ebenso verhält wie das Impulsmoment des gewöhnlichen Flächensatzes.

In einen allgemeineren theoretischen Zusammenhang wurden die Fragen über Erhaltung oder Auseinanderfließen von Wellen-

gruppen durch eine wichtige Arbeit von Heisenberg¹⁾ gebracht. Um Heisenbergs Gedanken ausführlich darzulegen, müßten wir auf die Dirac-Jordansche²⁾ Transformationstheorie eingehen, die wir aber, wie alle anderen quanten-statistischen Fragen, außer Betracht lassen wollten. Wir begnügen uns daher mit einigen Andeutungen.

Wir gehen aus von der Grundgleichung der Quantenmechanik in der Form, wie wir sie in Kap. I, § 4, Gl. (5) aufgestellt hatten:

$$(45) \quad pq - qp = \frac{\hbar}{2\pi i}.$$

Man sieht, daß in (45) p, q nicht den klassischen Sinn dieser Größen haben können, denn sonst müßte auf der rechten Seite der Gleichung Null stehen. Nehmen wir also Gl. (45) als richtig an — und wir haben keinen Grund an ihrer Gültigkeit zu zweifeln, basieren doch alle unsere bisherigen Betrachtungen wegen der Äquivalenz von Wellen- und Quantenmechanik auf ihr —, so müssen wir offenbar unsere Begriffe von Ort und Geschwindigkeit revidieren.

Um den Ort eines Gegenstandes, z. B. eines Elektrons, festzustellen, muß man Experimente machen. Wir können mit Heisenberg z. B. ein „ γ -Strahl-Mikroskop“ auf das Teilchen richten. Die Wellenlänge des auffallenden Lichtes ist dann sehr klein und wir können den Ort des Elektrons sehr genau feststellen. Es hängt nämlich die Breite d einer noch auflösbaren Struktur mit der Wellenlänge λ des benutzten Lichtes und der numerischen Apertur ε des Instruments durch die Gleichung zusammen:

$$(46) \quad d = \frac{\lambda}{2\varepsilon}.$$

Nehmen wir nun an, daß das einfallende Licht parallel ist, so kennen wir außer der Größe \hbar/λ des Impulses des ankommenden Lichtquants auch seine Richtung. Dagegen wird die endliche Apertur des Instruments uns hindern, den Rückstoß, der bei der Compton-Streuung des Lichtquants am Elektron auftritt, genau zu messen; wir bekommen vielmehr die in der Objektebene gelegene Impulskomponente des Elektrons nach dem Stoß nur mit einem Fehler,

¹⁾ W. Heisenberg, Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Zeitschr. f. Phys.* **43**, 172 (1927); vgl. auch N. Bohr, *Naturwiss.* **16**, 245 (1928).

²⁾ Vgl. die Zitate in Kap. I, S. 99.

der proportional zur Größe der Apertur und zum Anfangs-Impuls des Lichtquants ist, also proportional zu

$$(47) \quad 2 \varepsilon h / \lambda.$$

Das Produkt der Genauigkeiten von Impuls-Bestimmung p_1 und Orts-Bestimmung q_1 wird also nach (47) und (46)

$$(48) \quad p_1 q_1 = h.$$

Dies ist die Heisenbergsche „Unschärfe-Relation“. Sie wird als allgemein gültig postuliert für irgend ein Paar kanonisch konjugierter Variablen. Wählt man als solches Paar die Energie und die Zeit, so lehrt (48) unmittelbar, daß für stationäre Zustände, in denen die Energie einen genau festgelegten Wert hat, alle Aussagen über zeitliche Bewegungs-Vorgänge des Elektrons sinnlos werden. Legt man die eine der konjugierten Größen fest, so bleibt die andere prinzipiell unbestimmbar. Hiervon war schon S. 99 und 143 die Rede.

Man kann mit Heisenberg zeigen, daß (48) in engem Zusammenhang mit der Dirac-Jordanschen Transformationstheorie der Wahrscheinlichkeitsamplituden im Phasenraum steht. Jedem Teilchen läßt sich ein „Wahrscheinlichkeitspaket“ zuordnen, dessen Bereich die Aufenthaltsmöglichkeit des Teilchens angibt; dieses „Paket“ breitet sich im Laufe der Zeit aus. Wenn wir etwa das Elektron zur Zeit t an der Stelle x mit einer Genauigkeit Δx festgestellt haben, so hat sich nach Verlauf der Zeitspanne t_1 das Wahrscheinlichkeitspaket über einen Bereich ausgebreitet, derart, daß in jedem Punkt desselben das Elektron bei einer neuen Messung mit gleicher Wahrscheinlichkeit angetroffen wird. Die neue Messung schränkt den Spielraum wiederum auf seine ursprüngliche Größe Δx ein, und so fort. Prinzipiell war das in der klassischen Theorie bei ungenau bekanntem Anfangszustand ebenso. Neu ist nur der statistische Charakter der Bewegungs-Gesetze und die Beschränkung der Genauigkeit einer Koordinate durch die konjugierte.

Während man aber in der klassischen Theorie bestrebt war, alle Gesetze zu objektivieren und vom beobachtenden Subjekt sowie vom Beobachtungs-Apparat loszulösen, ist dies heutzutage, bei verfeinerter Theorie und verfeinerten Beobachtungs-Möglichkeiten nach Heisenberg und Dirac nicht mehr tunlich; ja man kann mit Heisenberg die Wurzel der Quantentheorie gerade in demjenigen Spielraum suchen, in dem die Beobachtungen nach der Theorie unscharf werden müssen.

§ 10.

Über die Natur des Elektrons.

Es ist schwierig, im heutigen Stadium der Entwicklung über die Diracschen Arbeiten (vgl. das Zitat in Kap. I, S. 139) zu berichten. Wir dürfen uns dem aber nicht entziehen, einmal, weil diese Arbeiten überragend wichtig sind, sodann, weil sie dringend nach einer einfacheren Darstellung verlangen.

A. Das kräftefreie Elektron.

Dirac geht aus von der relativistischen Wellengleichung des Elektrons, die wir in Kap. I, § 9, Gl. (7) formuliert haben. Gegen diese Gleichung erhebt er den Einwand, daß sie ihrem klassisch-mechanischen Vorbilde, der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung, untreu sei. Die Hamiltonsche Gleichung ist in bezug auf die Energie oder den zeitlichen Differentialquotienten vom ersten Grade. Danach sollte man auch in der zugehörigen Wellengleichung nur einen Differentialquotienten erster Ordnung nach t erwarten. Unsere relativistische Wellengleichung war aber in t ebenso wie in den Raum-Koordinaten von der zweiten Ordnung. Sie lautete nämlich:

$$(1) \quad \left\{ \sum_1^4 \Omega_k^2 - A^2 \right\} u = 0.$$

Hier bedeutet im feldfreien Falle Ω_k zufolge Gl. (5a) in Kap. I, § 9, einfach die Differentiation nach x_k , A zufolge Gl. (4) ebenda die Abkürzung

$$(1a) \quad A = \frac{\alpha E_0}{e^2} = \frac{2\pi}{hc} E_0$$

(α = Feinstruktur-Konstante, $E_0 = m c^2 =$ Ruh-Energie, $m =$ Ruh-Masse).

Wir wollen auf Grund dieses Diracschen Postulats versuchen, Gl. (1) formal in zwei Linearfaktoren zu zerlegen, von denen dann der eine, gleich Null gesetzt, die Wellengleichung des (negativen) Elektrons darstellen soll.

Allerdings ist die Zerlegung von (1) in Linearfaktoren innerhalb des gewöhnlichen Zahlen-Bereichs nicht möglich, auch wenn wir die Ω_k , wie es die Schreibweise von (1) nahelegt, nicht als eigentliche Differential-Quotienten, sondern als Differential-Operatoren behandeln. Wir erzwingen aber die Zerlegung, wenn wir neue Zahlen-

größen α_k einführen, deren Rechenregeln wir erst feststellen werden, und statt (1) schreiben:

$$(2) \quad \left\{ \sum_1^4 \alpha_k \mathcal{Q}_k - A \right\} \left\{ \sum_1^4 \alpha_k \mathcal{Q}_k + A \right\} u = 0.$$

Die α_k sollen konstante, d. h. von den Koordinaten-Werten $x_1 \dots x_4$ unabhängige Größen sein. Ihre Rechenregeln ergeben sich, wenn wir (2) ausmultiplizieren und hinsichtlich der Potenzen von \mathcal{Q} mit (1) vergleichen. Wir finden so

$$(3) \quad \alpha_k \alpha_l = 1 \dots l = k,$$

$$(4) \quad \alpha_k \alpha_l + \alpha_l \alpha_k = 0 \dots l \neq k.$$

Bei der Aufstellung von (4) haben wir berücksichtigt, daß unter der gegenwärtigen Bedeutung von \mathcal{Q} (im Gegensatz zum folgenden Abschnitt) $\mathcal{Q}_k \mathcal{Q}_l = \mathcal{Q}_l \mathcal{Q}_k$ ist; die linke Seite von (4) ist die Summe der Faktoren beider Produkte $\mathcal{Q}_k \mathcal{Q}_l$ und $\mathcal{Q}_l \mathcal{Q}_k$; sie muß gleich Null sein, weil in (1) kein solches Produkt vorhanden ist. Die Form von (4) zeigt bereits an, daß unsere α nicht kommutativ sind; denn es gilt nach (4)

$$(4a) \quad \alpha_k \alpha_l = -\alpha_l \alpha_k \dots l \neq k.$$

Als Wellengleichung des kräftefreien Elektrons sehen wir nun etwa den zweiten Faktor von (2) an. [Der erste Faktor ist nur äußerlich davon verschieden, denn wir können ja den Vorzeichen-Wechsel bei A durch einen gemeinsamen Vorzeichen-Wechsel der α wettmachen, der offenbar nach den Definitions-Gleichungen (3) und (4) immer möglich ist.] Wir behaupten also, daß das Verhalten des Elektrons beschrieben wird durch die Differentialgleichung erster Ordnung

$$(5) \quad \left\{ \sum_1^4 \alpha_k \mathcal{Q}_k + A \right\} u = 0,$$

deren Koeffizienten α nicht dem gewöhnlichen Zahlenbereich angehören.

Eigentlich haben wir auf diese Weise über das gesteckte Ziel hinausgeschossen. Wir wünschten eine Differentialgleichung, die nur in t , d. h. in der relativistischen Koordinate x_4 von der ersten Ordnung wäre. Statt dessen haben wir eine Differentialgleichung gefunden, die es auch in den Koordinaten x_1, x_2, x_3 ist. Dies widerspricht dem Vorbilde der klassischen Hamilton-Gleichung nach der anderen Richtung. Denn die Hamilton-Gleichung ist in den Differential-Quotienten nach den Raum-Koordinaten vom zweiten

Grade, würde also eine Wellengleichung erwarten lassen, die in x_1, x_2, x_3 von der zweiten Ordnung ist. Deshalb dürfen wir den Weg, der uns zu (5) geführt hat, wohl nur als heuristisch ansehen.

Von Dirac sind wir insofern abgewichen, als wir die Koeffizienten α_k in symmetrischer Weise den vier Operatoren \mathcal{Q}_k hinzugefügt haben¹⁾, während Dirac die Zeitdifferentiation \mathcal{Q}_4 (bei ihm p_0 genannt) auszeichnet und mit dem Koeffizienten 1 versieht; dagegen fügt Dirac seine vier Koeffizienten (bei ihm $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ und β genannt) zu den Größen $\mathcal{Q}_1, \mathcal{Q}_2, \mathcal{Q}_3$ (bzw. p_1, p_2, p_3) und A hinzu. Sachlich kann das keinen Unterschied machen. Wir werden sehen, daß unsere symmetrische Wahl der α gewisse Vorteile bietet.

Die nähere Untersuchung der α wollen wir auf Abschnitt G verschieben. Es wird uns genügen, eine spezielle, möglichst bequeme Lösung der Gln. (3) und (4) aufzustellen, ohne daß wir die Frage nach der allgemeinen Form der Lösung zu diskutieren brauchen.

B. Das Elektron im elektromagnetischen Felde und sein magnetisches Moment.

Wir beschreiben das Feld durch den Vierervektor Φ von S. 119:

$$(6) \quad \Phi_1, \Phi_2, \Phi_3 = \frac{2\pi e}{hc} \mathfrak{A}, \quad \Phi_4 = \frac{2\pi ie}{hc} \varphi = \frac{2\pi i}{hc} V,$$

wo \mathfrak{A} und φ das gewöhnliche Vektor- bzw. skalare Potential sind, und definieren \mathcal{Q} nunmehr (vgl. S. 120) durch

$$(6a) \quad \mathcal{Q}_k = \frac{\partial}{\partial x_k} + i\Phi_k.$$

Die Gleichung des Elektrons soll genau die Form (5) behalten, bei ungeänderter Bedeutung der Koeffizienten α , die also auch jetzt konstante, insbesondere vom Felde unabhängige Größen sein sollen. Wir fragen, welche Gleichung durch die in (2) vorgesehene Multiplikation entsteht, wenn die \mathcal{Q} die nunmehrige Bedeutung (6) haben, also vom Felde abhängen.

Statt (2) schreiben wir zunächst einfacher:

$$(2a) \quad \left\{ \sum_1^4 \alpha_k \mathcal{Q}_k \cdot \sum_1^4 \alpha_k \mathcal{Q}_k - A^2 \right\} u = 0.$$

¹⁾ Ebenso verfahren F. Möglich, Zeitschr. f. Phys. 48, 852; J. v. Neumann, ebenda 48, 868; H. Tetrode, ebenda 49, 858 (1928).

Um sodann die beiden Summen auszumultiplizieren, betrachten wir einerseits zwei Glieder vom gleichen Summations-Index

$$(7) \quad \alpha_k \mathcal{Q}_k \cdot \alpha_k \mathcal{Q}_k,$$

andererseits fassen wir die Glieder von ungleichen Summations-Indizes k und l zusammen:

$$(8) \quad \alpha_k \mathcal{Q}_k \cdot \alpha_l \mathcal{Q}_l + \alpha_l \mathcal{Q}_l \cdot \alpha_k \mathcal{Q}_k.$$

Die α sind als konstante Größen mit den \mathcal{Q} vertauschbar; statt (7) können wir daher auch schreiben:

$$(7a) \quad \alpha_k^2 \mathcal{Q}_k \mathcal{Q}_k = \mathcal{Q}_k^2 \quad [\text{wegen (3)}].$$

Aus demselben Grunde können wir statt (8) schreiben:

$$(8a) \quad \alpha_k \alpha_l \mathcal{Q}_k \mathcal{Q}_l + \alpha_l \alpha_k \mathcal{Q}_l \mathcal{Q}_k = \alpha_k \alpha_l (\mathcal{Q}_k \mathcal{Q}_l - \mathcal{Q}_l \mathcal{Q}_k) \quad [\text{wegen (4a)}].$$

Nun ist nach (6a)

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_k \mathcal{Q}_l u &= \left(\frac{\partial}{\partial x_k} + i \Phi_k \right) \left(\frac{\partial}{\partial x_l} + i \Phi_l \right) u \\ &= \frac{\partial^2 u}{\partial x_k \partial x_l} + i \frac{\partial (\Phi_l u)}{\partial x_k} + i \Phi_k \frac{\partial u}{\partial x_l} - \Phi_k \Phi_l u. \end{aligned}$$

Bilden wir in gleicher Weise $\mathcal{Q}_l \mathcal{Q}_k u$, so heben sich in der Differenz je das erste und letzte Glied fort; aber die mittleren Glieder zerstören sich nur teilweise. Es bleibt nämlich

$$(8b) \quad (\mathcal{Q}_k \mathcal{Q}_l - \mathcal{Q}_l \mathcal{Q}_k) u = i \left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_l} \right) u.$$

Die Klammer rechterhand ist die „vierdimensionale Rotation“ des Vierervektors Φ . Diese hängt nach den bekannten Regeln der Elektronentheorie vermöge (6) mit den Feldgrößen \mathfrak{E} und \mathfrak{H} folgendermaßen zusammen:

für $k, l = 1, 2, 3$:

$$(9a) \quad \frac{\partial \Phi_l}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_l} = \frac{2\pi e}{hc} \text{rot}_{kl} \mathfrak{A} = \frac{2\pi e}{hc} \mathfrak{H}_{kl}$$

für $l = 4, k = 1, 2, 3$:

$$(9b) \quad \frac{\partial \Phi_4}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_4} = \frac{2\pi i e}{hc} \left(\text{grad}_k \varphi + \frac{1}{c} \mathfrak{I}(k) \right) = -\frac{2\pi i e}{hc} \mathfrak{E}_k.$$

Daß wir hier die Größen \mathfrak{H} und rot mit zwei Indizes schreiben, ist durchaus sachgemäß, weil sie, im Gegensatz zu \mathfrak{E} und grad , keine polaren, sondern axiale, keine Strecken-, sondern Flächengrößen sind.

Fassen wir alle Glieder (7) und (8) zusammen, so entsteht aus (2a) nach (7a) und (8a, b):

$$(10) \quad \left(\sum_1^4 \mathcal{Q}_k^2 - A^2 \right) u + \sum_{k,l} i \alpha_k \alpha_l \left(\frac{\partial \Phi_l}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_l} \right) u = 0.$$

Die zweite Summe umfaßt nicht $4 \cdot 3 = 12$, sondern nur sechs Glieder, da nach unserer Ableitung jedes Zahlenpaar k, l nur einmal zu nehmen ist. Wir ordnen diese sechs Glieder in Gruppen zu je dreien, entsprechend (9a) und (9b), nämlich

$$(10a) \quad \frac{2 \pi i e}{\hbar c} (\alpha_1 \alpha_2 \mathfrak{H}_{12} + \alpha_2 \alpha_3 \mathfrak{H}_{23} + \alpha_3 \alpha_1 \mathfrak{H}_{31}) u,$$

$$(10b) \quad \frac{2 \pi e}{\hbar c} \alpha_4 (\alpha_1 \mathfrak{E}_1 + \alpha_2 \mathfrak{E}_2 + \alpha_3 \mathfrak{E}_3) u.$$

Um diese Glieder ist also nach Dirac unsere frühere relativistische Wellengleichung (1) zu korrigieren. Sie treten, da sie mit u behaftet sind, in gewissem Sinne zur potentiellen Energie V hinzu. Wir erinnern z. B. an die beiden einfachsten (nicht-relativistischen) Formen der Wellengleichung

$$\Delta \psi + \frac{8 \pi^2 m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad [\text{Kap. I, § 1, Gl. (11)}],$$

oder

$$\Delta u - \frac{4 \pi i m}{\hbar} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{8 \pi^2 m}{\hbar^2} V u = 0 \quad [\text{Kap. I, § 5, Gl. (13)}].$$

Der Vergleich insbesondere der letzten Gleichung mit (10a, b) zeigt, daß wir die Ausdrücke (10a, b) mit $-8 \pi^2 m u / \hbar^2$ dividieren müssen, um sie mit V vergleichbar zu machen. Wir erhalten dadurch Größen, die wir als Beiträge zur potentiellen Energie mit V_m und V_e bezeichnen wollen:

$$(11a) \quad V_m = \frac{e}{m} \frac{\hbar}{4 \pi c} (-i) (\alpha_1 \alpha_2 \mathfrak{H}_{12} + \alpha_2 \alpha_3 \mathfrak{H}_{23} + \alpha_3 \alpha_1 \mathfrak{H}_{31}),$$

$$(11b) \quad V_e = \frac{e}{m} \frac{\hbar}{4 \pi c} (-\alpha_4) (\alpha_1 \mathfrak{E}_1 + \alpha_2 \mathfrak{E}_2 + \alpha_3 \mathfrak{E}_3).$$

Hier interessiert zunächst der erste Faktor

$$(12) \quad \mu = \frac{e}{m} \frac{\hbar}{4 \pi c}.$$

Er bedeutet die Größe des Bohrschen Magnetons, Kap. 2, § 8, Gl. (15). Ohne daß wir etwas über eine magnetische Achse oder ein magnetisches Moment des Elektrons vorausgesetzt haben,

tritt also hier auf rein formalem Wege der charakteristische Ausdruck eines magnetischen Moments, und zwar in der richtigen Größe eines ganzen Magnetons auf, wie es die Hypothese von Goudsmit-Uhlenbeck für das Elektron verlangt. Denselben Faktor wie in der magnetischen Energie V_m haben wir auch in der elektrischen Energie V_e ; das bedeutet, daß dem Elektron auch ein elektrisches Moment von der gleichen Größe zukommt, entsprechend einer früheren Forderung von J. Frenkel¹⁾, der aus Gründen der relativistischen Invarianz dem Elektron ein Moment vom Charakter eines Sechservektors zuschrieb, mit drei reellen magnetischen und drei imaginären elektrischen Komponenten.

Würde es sich um einen Einstellungsvorgang gewöhnlicher Art handeln, bei dem die magnetische Achse des Elektrons mit den Koordinatenachsen die Richtungs-Kosinus $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ bilden würde, so würde die magnetische Energie des Elektrons im magnetischen Felde \mathfrak{H} gegeben sein durch

$$V_m = (\vec{\mu}, \mathfrak{H}) = \mu (\alpha_x \mathfrak{H}_x + \alpha_y \mathfrak{H}_y + \alpha_z \mathfrak{H}_z).$$

Hiernach entspricht α_z unserem Faktor $(-i) \alpha_1 \alpha_2$ in Gl. (11 a); Entsprechendes gilt für α_x, α_y und für die Einstellung des elektrischen Moments.

Im übrigen müssen wir betonen, daß die Deutung der Zusatzglieder (10 a, b) als magnetisches und elektrisches Moment mehr historisch als sachlich begründet ist, wie schon ihre Ableitung aus der Differential-Gleichung zweiter Ordnung (2 a) zeigt. Die wahre Differential-Gleichung des Problems, die nach Dirac von der ersten Ordnung ist, führt nicht unmittelbar auf diese Momente. Tatsächlich werden wir dementsprechend im folgenden auch nicht explizite damit zu rechnen haben.

C. Das mechanische Moment des Elektrons.

Wir zeigen zunächst, daß der „Flächensatz“ nicht in derjenigen Form gilt, die wir im vorigen § unter E entwickelt haben. Dabei werden wir annehmen, daß das Elektron sich wie beim Wasserstoff-Atom im Felde einer Zentralkraft befinde, so daß die Potentiale (6) die Werte annehmen

$$(13) \quad \Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0, \quad \Phi_4 = \frac{2\pi i}{hc} V(r).$$

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. **37**, 243 (1926); **47**, 786 (1928).

Unter M verstehen wir irgend eine räumliche Komponente des Momenten-Vektors, z. B.

$$M_{12} = x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1},$$

wofür wir in § 9 M_{xy} geschrieben haben. Angewandt auf Ω_1 oder Ω_2 ergibt sich, ähnlich wie in den dortigen Gln. (39a, b):

$$\begin{aligned} M_{12}\Omega_1 &= \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\right) \frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\right) - \frac{\partial}{\partial x_2} \\ &= \Omega_1 M_{12} - \Omega_2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{12}\Omega_2 &= \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\right) \frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_2} \left(x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}\right) + \frac{\partial}{\partial x_1} \\ &= \Omega_2 M_{12} + \Omega_1. \end{aligned}$$

Ferner gilt ersichtlich $M_{12}\Omega_3 = \Omega_3 M_{12}$ und wegen Verschwindens von $M_{12}V(r)$ auch $M_{12}\Omega_4 = \Omega_4 M_{12}$. Bezeichnen wir also abkürzend den linearen Differentialausdruck auf der linken Seite der Gl. (5) mit L , so haben wir:

$$(14) \quad M_{12}L(u) = LM_{12}(u) + (\alpha_2\Omega_1 - \alpha_1\Omega_2)u.$$

Im Gegensatz zu den Gln. (39a, b) des vorigen § heben sich also jetzt die bei der Differentiation entstehenden Zusatzglieder nicht auf. Der Grund liegt teils darin, daß unsere Differentialgleichung jetzt von der ersten Ordnung, nicht wie früher von der zweiten Ordnung ist, zum anderen Teile darin, daß gegen früher unsere Koeffizienten α_1, α_2 hinzugetreten sind. Wir können dieses Resultat dahin formulieren, daß wir sagen:

Der Flächensatz in seiner gewöhnlichen Form, als Erhaltung des Impulsmoments, ist bei dem Elektron trotz unserer Annahme eines zentralen Kraftfeldes nicht erfüllt.

Wir können den Flächensatz aber aufrechterhalten, wenn wir den Operator M des Moments abändern in

$$(15) \quad N = M + \beta.$$

Dabei soll β eine Zahl sein von demselben Charakter wie unsere Koeffizienten α , über die wir sogleich verfügen werden. Ebenso wie die α unter sich nicht kommutativ („vertauschbar“) sind, ist auch β nicht vertauschbar mit den α ; daher ist $\beta L \neq L\beta$.

Wir bilden nun

$$(15a) \quad NL - LN = ML - LM + \beta L - L\beta$$

und betrachten insbesondere die Komponente N_{12} . Wir haben dann mit Rücksicht auf (14)

$$(16) \quad N_{12}L - LN_{12} = \alpha_2\Omega_1 - \alpha_1\Omega_2 + \beta L - L\beta.$$

Sorgen wir nun durch Wahl von β dafür, daß

$$(17) \quad \alpha_2\Omega_1 - \alpha_1\Omega_2 + \beta L - L\beta = 0$$

wird, so besagt Gl. (16):

$$(18) \quad N_{12}L = LN_{12}.$$

Dieselbe Gleichung gilt aber auch für jede andere rein räumliche Komponente von N , also für irgend zwei Indizes k und l aus der Reihe 1, 2, 3:

$$(18a) \quad N_{kl}L = LN_{kl}, \quad k, l = 1, 2, 3,$$

sofern wir nur β bestimmen aus der zu (17) analogen Bedingungs-gleichung:

$$(17a) \quad \alpha_l\Omega_k - \alpha_k\Omega_l + \beta L - L\beta = 0.$$

Daß Gl. (18a) nicht auch für die raumzeitlichen Komponenten, z. B. $k = 1, l = 4$ gilt, liegt daran, daß bei ihrer Ableitung die Beziehung $M_{kl}V(r) = [r \text{ grad}] V(r) = 0$ benutzt wurde, die nur richtig ist, solange r den räumlichen Radius-Vektor bedeutet.

Wir werden sehen, daß in der Gl. (18) bzw. (18a) bereits die Tatsache des Elektronen-Dralls enthalten ist. Zuvor beschäftigen wir uns mit der Auflösung der Gl. (17) nach β . Wir schreiben (17) explizite:

$$(19) \quad \alpha_2\Omega_1 - \alpha_1\Omega_2 + \beta \sum_1^4 \alpha_i\Omega_i - \sum_1^4 \alpha_i\Omega_i\beta.$$

Dabei haben wir das mit A behaftete Glied in L zweimal fort-gelassen, weil A eine gewöhnliche Zahl und daher sicher $\beta A - A\beta = 0$ ist. In (19) müssen die Koeffizienten aller vier Ω einzeln gleich Null sein. Wir erhalten also vier Bestimmungsgleichungen für β :

$$(20a) \quad \begin{cases} \alpha_2 + \beta\alpha_1 - \alpha_1\beta = 0, \\ -\alpha_1 + \beta\alpha_2 - \alpha_2\beta = 0. \end{cases} \quad (20b) \quad \begin{cases} \beta\alpha_3 - \alpha_3\beta = 0, \\ \beta\alpha_4 - \alpha_4\beta = 0. \end{cases}$$

Nach (20b) ist β mit α_3 und α_4 vertauschbar. Das ist sicher dann der Fall, wenn wir setzen, unter c eine gewöhnliche Zahl verstanden:

$$(21) \quad \beta = c\alpha_1\alpha_2.$$

In der Tat wird bei geeigneter Anwendung der Vertauschungs-regel (4a):

$$\beta\alpha_3 = c\alpha_1\alpha_2\alpha_3 = -c\alpha_1\alpha_3\alpha_2 = +c\alpha_3\alpha_1\alpha_2 = \alpha_3c\alpha_1\alpha_2 = \alpha_3\beta.$$

Die erste Gl. (20b) wird also durch unseren Ansatz (21) erfüllt. Dasselbe gilt von der zweiten Gl. (20b).

Gehen wir andererseits mit (21) in die erste Gleichung (20a) ein, so erhalten wir zunächst:

$$a_2 + ca_1 a_2 a_1 - ca_1 a_1 a_2 = 0$$

oder mit Rücksicht auf (3) und (4a):

$$a_2 - ca_2 a_1^2 - ca_1^2 a_2 = a_2 - 2ca_2 = 0,$$

d. h.:

$$(21a) \quad c = 1/2.$$

Auf denselben Wert von c führt aber auch die zweite Gleichung (20a); denn es ist bei analoger Umrechnung

$$\begin{aligned} -a_1 + ca_1 a_2 a_2 - ca_2 a_1 a_2 &= -a_1 + ca_1 a_2^2 + ca_2^2 a_1 \\ &= -a_1 + 2ca_1. \end{aligned}$$

Wir haben also, wenn wir (21) sogleich auf beliebige Indizes $k, l = 1, 2, 3$ verallgemeinern, als mögliche Auflösung der Gl. (17a):

$$(22) \quad \beta = \frac{1}{2} \alpha_k \alpha_l$$

und als allgemeinen Wert des Symbols (15):

$$N_{kl} = M_{kl} + \frac{1}{2} \alpha_k \alpha_l.$$

Hier wollen wir noch wie am Ende von § 9, E eine Korrektur in den Definitionen von N und M vornehmen, indem wir in diese Definitionen den sinngemäßen Faktor $h/2\pi i$ aufnehmen. Dann entsteht aus der vorigen die folgende Gleichung:

$$(23) \quad N_{kl} = M_{kl} - \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} i \alpha_k \alpha_l,$$

die wir durch die entsprechende Definitionsgleichung von M_{kl} ergänzen:

$$(23a) \quad M_{kl} = \frac{h}{2\pi i} \left(x_k \frac{\partial}{\partial x_l} - x_l \frac{\partial}{\partial x_k} \right).$$

Wir gehen jetzt auf Gl. (18a) zurück und wenden sie auf eine Lösung der Gl. $Lu = 0$ an. Dann besagt (18a) wegen Verschwindens der linken Seite, daß außer u auch $N_{kl}u$ ein Integral von $L = 0$ ist. Daraus ist wie in § 9, E zu schließen:

$$(24) \quad N_{kl}u = Cu,$$

oder allgemeiner gleich einem Aggregat $\Sigma C_i u_i$ von Lösungen u_i , die dieselbe Differentialgleichung $L = 0$ befriedigen.

Wir setzen u unter Einführung von Polar-Koordinaten r, ϑ, φ und unter der üblichen Spezialisierung der Zeit-Abhängigkeit an in der Form:

$$(25) \quad u = R \Theta \Phi e^{\frac{2\pi i}{h} Et}$$

und wählen $k = 1, l = 2$.

Dann wird [vgl. § 9, Gl. (41) und unsere vorstehende Verabredung über den hinzuzufügenden Faktor $h/2\pi i$]:

$$M_{12} u = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial u}{\partial \varphi}$$

und unsere Gln. (23) und (24) besagen [wir reichen in diesem Falle mit Gl. (24), d. h. mit der eingliedrigen Form der rechten Seite aus]:

$$(26) \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial u}{\partial \varphi} - \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} i \alpha_1 \alpha_2 u = C u.$$

u genügt also in φ einer linearen Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten; eine solche Gleichung wird allgemein durch die Exponentialfunktion integriert. Wir sind demnach berechtigt, zu setzen

$$(26a) \quad \Phi = e^{im\varphi},$$

wo m wegen der Eindeutigkeit von u ganzzahlig sein muß. Gl. (26) lautet folglich

$$(27) \quad \frac{h}{2\pi} \left(m - \frac{1}{2} i \alpha_1 \alpha_2 \right) = C.$$

Sie bestimmt zunächst den Wert der Integrations-Konstanten C . Darüber hinaus lehrt sie folgendes: C hat die Bedeutung der Flächen-Konstanten, d. h. des Impulsmoments für die z -Achse (die Achse $\vartheta = 0$). Dieses Impulsmoment hat nicht, wie in der früheren Theorie, den Wert $m h/2\pi$, sondern es kommt ein Impulsmoment hinzu vom Betrage

$$\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi},$$

welches wir als Elektronen-Drall zu deuten haben. Der Faktor $-i \alpha_1 \alpha_2$ in (27) ist, wie wir schon bei Gl. (11a) bemerkt haben, eine Art Richtungs-Kosinus, nämlich der Kosinus der Neigung der magnetischen Achse des Elektrons gegen die z -Achse. Wir können daher sagen: die Neigung des Elektronen-Dralls stimmt überein mit der Neigung der magnetischen Achse. Während aber die Größe des magnetischen Moments ein volles

Magneton betrug, ist das mechanische Moment nur gleich der Hälfte der quantentheoretischen Einheit $h/2\pi$ des Impulses.

Damit ist die Hypothese von Goudsmit-Uhlenbeck nicht nur hinsichtlich ihres magnetischen, sondern auch hinsichtlich ihres mechanischen Inhalts auf rein formalem Wege abgeleitet, wieder ohne daß wir irgend eine willkürliche Modell-Vorstellung über Struktur oder Bewegung des Elektrons zugrunde gelegt hätten. Diese Hypothese verliert dadurch ihren sonderbaren Charakter und wird auf eine sichere mathematische Grundlage gestellt.

Was wir hier über die z -Achse gesagt haben, läßt sich natürlich auf jede andere raumfeste Achse ausdehnen, wobei jedoch gegebenenfalls die bei (24) vorgesehene Verallgemeinerung ($\sum C_i u_i$ statt Cu) zu beachten ist. Daß wir oben die z -Achse bevorzugt haben, liegt nur an der besonderen Wahl des Polar-Koordinaten-Systems, durch die die z -Achse als Polarachse ausgezeichnet wird.

D. Transformation auf Polarkoordinaten.

Unsere ursprüngliche Differentialgleichung lautet in rechtwinkligen Koordinaten, wenn wir die Bedeutung der \mathcal{Q} nach (6a) und (13), diejenige von A nach (1a) eintragen und die Zeitabhängigkeit nach (25) eliminieren:

$$(28) \quad \left\{ \sum \alpha_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{2\pi}{hc} [\alpha_4 (E - V) + E_0] \right\} u = 0.$$

Um sie in Polar-Koordinaten r, ϑ, φ zu transformieren, führen wir im Anschluß an Dirac die Größe ein:

$$(29) \quad \gamma = \sum_1^3 \alpha_k \frac{x_k}{r}.$$

γ ist eine Funktion der Koordinaten-Verhältnisse $x_1 : x_2 : x_3$, also unabhängig von r und nur abhängig von ϑ und φ , aber vermöge des Vorkommens der α keine Funktion des gewöhnlichen Zahlen-Bereichs. Evident ist $\gamma^2 = 1$. Denn aus (29) folgt

$$\gamma^2 = \sum_1^3 \alpha_k \frac{x_k}{r} \cdot \sum_1^3 \alpha_l \frac{x_l}{r},$$

also, wenn wir die Glieder $k = l$ und $k \neq l$ gesondert schreiben:

$$\gamma^2 = \sum_{k=1}^3 \alpha_k^2 \frac{x_k^2}{r^2} + \sum_{k, l=1}^3 (\alpha_k \alpha_l + \alpha_l \alpha_k) \frac{x_k x_l}{r^2},$$

und dies ergibt wegen (3) und (4) in der Tat

$$(30) \quad \gamma^2 = 1.$$

Wir formen jetzt das erste Glied in (28) identisch um, indem wir es mit $\gamma^2 = 1$ multiplizieren. Es entsteht

$$(31) \quad \gamma \sum_1^3 \alpha_k \frac{x_k}{r} \sum_1^3 \alpha_l \frac{\partial u}{\partial x_l}.$$

Wiederum trennen wir die Glieder mit $l = k$ von denen mit $l \neq k$. Die ersteren ergeben wegen $\alpha_k^2 = 1$:

$$(32) \quad \frac{\gamma}{r} \sum_1^3 x_k \frac{\partial u}{\partial x_k} = \gamma \frac{\partial u}{\partial r}.$$

Die letzteren liefern mit Rücksicht auf (23a):

$$(33) \quad \frac{\gamma}{r} \sum \alpha_k \alpha_l \left(x_k \frac{\partial u}{\partial x_l} - x_l \frac{\partial u}{\partial x_k} \right) = \frac{\gamma}{r} \frac{2\pi i}{h} \sum \alpha_k \alpha_l M_{kl},$$

wo das Index-Paar k, l die Werte 1, 2 oder 2, 3 oder 3, 1 durchläuft. Hier führen wir die wichtige Abkürzung ein

$$(34) \quad X = \frac{2\pi i}{h} (\alpha_1 \alpha_2 M_{12} + \alpha_2 \alpha_3 M_{23} + \alpha_3 \alpha_1 M_{31}).$$

X ist vermöge der Größen M ein Differential-Operator, aber vermöge der Faktoren α kein Operator, der sich im Bereich der gewöhnlichen Zahlen ausführen läßt.

Unser Ausdruck (31) lautet daraufhin im ganzen:

$$(35) \quad \gamma \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{X u}{r} \right).$$

Da dies nur eine identische Umformung des ersten Gliedes von Gl. (28) darstellt, so ist (28) identisch mit:

$$(36) \quad \left\{ \gamma \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{X}{r} \right) + \frac{2\pi}{hc} [\alpha_4 (E - V) + E_0] \right\} u = 0.$$

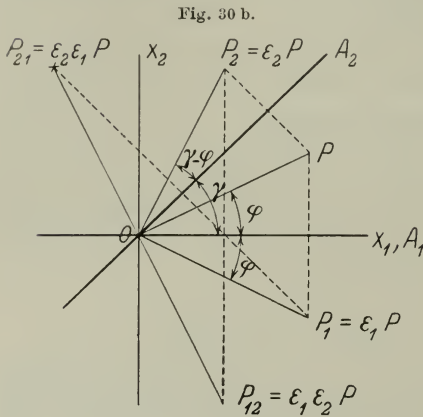
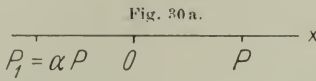
Diese Gleichung hängt explizite nur von der Variablen r ab; die Variablen ϑ und φ sind implizite in dem Differential-Operator X und in der durch (29) definierten Größe γ enthalten.

E. Einführung zweireihiger Matrizen.

Erst jetzt gehen wir zum formalen Studium unserer Koeffizienten α über.

Wir verfahren dabei schrittweise und beginnen mit dem trivialen Fall einer Größe α und einer Variablen x . Die Bedingungs-

gleichungen (3, 4) reduzieren sich dann auf die eine Gleichung $a^2 = 1$, $a = \pm 1$. Fassen wir a als Operator auf, der auf x auszuüben ist, so bedeutet $ax = +x$ die Identität, $ax = -x$ die Spiegelung am Nullpunkt. Ersterer Operation ist uninteressant, letztere erzeugt aus jedem Punkte P den symmetrischen Punkt P_1 , vgl. Fig. 30 a.



Sodann betrachten wir den Fall zweier Operatoren, die wir aber zur Unterscheidung von den früheren a mit ϵ_1, ϵ_2 bezeichnen wollen und zweier Variablen x_1, x_2 . Die Bedingung (4) lautet

$$(37) \quad \epsilon_1 \epsilon_2 = -\epsilon_2 \epsilon_1.$$

Wir suchen also zwei Operationen auf, die „antikommutativ“ sind, d. h. bei Vertauschung ihrer Reihenfolge das entgegengesetzte Resultat geben. Die Bedingungen (3), also $\epsilon_1^2 = \epsilon_2^2 = 1$, sind daneben unwesentlich, da sie sich nachträglich durch Normierung der beiden Operationen (Hinzufügung je eines skalaren Faktors) erfüllen lassen, ohne daß dadurch die Bedingung (37) in Mitleidenschaft gezogen würde.

Wir suchen also zwei Operationen auf, die „antikommutativ“ sind, d. h. bei Vertauschung ihrer Reihenfolge das entgegengesetzte

Wir wählen ϵ_1 und ϵ_2 als Spiegelungen, ϵ_1 als Spiegelung an einer Achse A_1 , als welche wir die x_1 -Achse nehmen können, ϵ_2 als Spiegelung an einer Achse A_2 , die mit A_1 den Winkel γ bilden möge (vgl. Fig. 30 b). ϵ_1 verwandelt einen beliebig angenommenen Punkt P in P_1 , ϵ_2 denselben Punkt in P_2 . Der kombinierten Operation $\epsilon_1 \epsilon_2$ (erst ϵ_2 , dann ϵ_1) entspreche ebenso der Punkt P_{12} , der Kombination $\epsilon_2 \epsilon_1$ der Punkt P_{21} . Wir schreiben die Winkel auf, unter denen diese Punkte, von der x_1 -Achse gezählt, liegen, wobei φ der zum Ausgangspunkt P gehörende Winkel sein möge:

P	P_1	P_2	P_{12}	P_{21}
φ	$-\varphi$	$\varphi + 2(\gamma - \varphi)$	$-\varphi - 2(\gamma - \varphi)$	$-\varphi + 2(\gamma + \varphi)$

Die Forderung (37) ist gleichbedeutend damit, daß P_{12} und P_{21} zueinander diametral liegen, ihre Winkel sich also um π unterscheiden sollen. Das besagt:

$$-\varphi + 2(\gamma + \varphi) + \varphi + 2(\gamma - \varphi) = 4\gamma = \pm \pi.$$

Die Achsen A_1 und A_2 müssen also miteinander einen Winkel von 45° bilden. Unser Resultat ist eindeutig bis auf eine gemeinsame Drehung der Achsen in ihrer Ebene und abgesehen davon, welche von beiden wir A_1 oder A_2 nennen wollen. Auch die Bedingungen $\varepsilon_1^2 = \varepsilon_2^2 = 1$ sind offenbar bei unseren Spiegelungen erfüllt, so daß es in diesem Falle unnötig ist, besondere Normierungsfaktoren hinzuzufügen.

Unser Resultat erinnert an die Symmetrie-Charaktere der Kristallographie. Sprechen wir von einem „zweidimensional-kubischen“ Kristall, d. h. von einem Quadrat, so sind dessen Symmetrie-Elemente: Spiegelung an den Seiten und Spiegelung an den Diagonalen.

Wir schreiben jetzt die linearen Transformationen auf, die den Operationen ε_1 und ε_2 entsprechen. x_1, x_2 seien die Koordinaten des Ausgangspunktes P , x'_1, x'_2 die des transformierten Punktes P_1 bzw. P_2 . Wir haben ersichtlich in üblicher schematischer Schreibweise:

$$\varepsilon_1 \left\{ \begin{array}{c|cc} & x_1 & x_2 \\ \hline x'_1 & 1 & 0 \\ x'_2 & 0 & -1 \end{array} \right. \qquad \varepsilon_2 \left\{ \begin{array}{c|cc} & x_1 & x_2 \\ \hline x'_1 & 0 & 1 \\ x'_2 & 1 & 0 \end{array} \right.$$

Welches Schema entspricht dann den Folgen $\varepsilon_1 \varepsilon_2$ und $\varepsilon_2 \varepsilon_1$? Wir untersuchen dies der Allgemeinheit wegen zunächst an den allgemeinen Transformationen

$$A \left\{ \begin{array}{c|cc} & x_1 & x_2 \\ \hline x'_1 & a_{11} & a_{12} \\ x'_2 & a_{21} & a_{22} \end{array} \right. \qquad B \left\{ \begin{array}{c|cc} & x_1 & x_2 \\ \hline x'_1 & b_{11} & b_{12} \\ x'_2 & b_{21} & b_{22} \end{array} \right.$$

Wir wenden also, um AB zu bilden, auf den schon durch B transformierten Punkt x'_1, x'_2 die Operation A an und erhalten einen Punkt x''_1, x''_2 , nämlich:

$$\begin{aligned} x''_1 &= a_{11}x'_1 + a_{12}x'_2 = a_{11}(b_{11}x_1 + b_{12}x_2) + a_{12}(b_{21}x_1 + b_{22}x_2) \\ &= (a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21})x_1 + (a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22})x_2, \\ x''_2 &= a_{21}x'_1 + a_{22}x'_2 = a_{21}(b_{11}x_1 + b_{12}x_2) + a_{22}(b_{21}x_1 + b_{22}x_2) \\ &= (a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21})x_1 + (a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22})x_2. \end{aligned}$$

Das Resultat ist die schon S. 37 definierte „Matrizen-Multiplikation“, nur hier übertragen von den unendlich-gliedrigen auf die zweigliedrigen Schemata. Die „zusammengesetzte Matrix“ AB wird also gebildet nach der Regel: Zeile von A mal Kolonne von B und wird dargestellt durch das Schema ($k = 1, 2$):

$$AB \left\{ \begin{array}{c|cc} & x_1 & x_2 \\ \hline x_1'' & \sum a_{1k} b_{k1} & \sum a_{1k} b_{k2} \\ x_2'' & \sum a_{2k} b_{k1} & \sum a_{2k} b_{k2} \end{array} \right.$$

Angewandt auf unsere Operationen ε_1 und ε_2 ergibt die Regel offenbar, wenn wir weiterhin die Variablen x fortlassen:

$$(38) \quad \varepsilon_1 \varepsilon_2 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \varepsilon_{21} = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = -\varepsilon_{12},$$

wie Gl. (37) fordert und wie wir bereits im Anschluß an Fig. 30 b festgestellt haben.

Zu den beiden Grundoperationen $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ nehmen wir die daraus abgeleitete Operation $\varepsilon_1 \varepsilon_2$ hinzu, nachdem wir sie ebenso wie ε_1 und ε_2 normiert haben. Wir setzen also

$$\varepsilon_3 = c \varepsilon_1 \varepsilon_2$$

und bestimmen c aus der Forderung $\varepsilon_3^2 = 1$. Dies liefert offenbar $c^2 = -1$, $c = i$; denn es gilt wegen (37)

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 = -\varepsilon_1^2 \varepsilon_2^2 = -1.$$

Unsere drei Operationen lauten also bei dieser Normierung von ε_3 mit Rücksicht auf (38)

$$(39) \quad \varepsilon_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad \varepsilon_2 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \varepsilon_3 = \begin{vmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{vmatrix}.$$

Sie erfüllen nicht nur die Bedingung $\varepsilon_k^2 = 1$, sondern auch für jedes Paar von Indizes k, l die Bedingung

$$(39a) \quad \varepsilon_k \varepsilon_l = -\varepsilon_l \varepsilon_k.$$

Man zeigt dies entweder durch Ausrechnung der betreffenden Matrizen oder einfacher auf Grund der Definition von ε_3 durch die folgenden Gleichungen:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 \varepsilon_3 = i \varepsilon_1 \varepsilon_1 \varepsilon_2 = + i \varepsilon_2, \\ \varepsilon_3 \varepsilon_1 = i \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_1 = - i \varepsilon_2 \varepsilon_1 \varepsilon_1 = - i \varepsilon_2, \\ \varepsilon_2 \varepsilon_3 = i \varepsilon_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 = - i \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_2 = - i \varepsilon_1, \\ \varepsilon_3 \varepsilon_2 = i \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_2 = + i \varepsilon_1. \end{cases}$$

Es ist von Interesse, auch die auf -1 normierten Größen zu betrachten, obwohl sie sich von den auf $+1$ normierten ε nur unwesentlich, nämlich nur um den Faktor i unterscheiden. Wir nennen sie $\delta_1, \delta_2, \delta_3$ und haben

$$(40) \quad \delta_1 = i\varepsilon_1 = \begin{vmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{vmatrix}, \quad \delta_2 = i\varepsilon_2 = \begin{vmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad \delta_3 = i\varepsilon_3 = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

Auch sie verhalten sich natürlich wie die ε antikommutativ. Aber es bestehen zwischen ihnen überdies die zyklischen Beziehungen

$$(41) \quad \delta_1\delta_2 = \delta_3, \quad \delta_2\delta_3 = \delta_1, \quad \delta_3\delta_1 = \delta_2.$$

Wir erkennen dies aus dem Zusammenhang der δ und ε :

$$\begin{aligned} \delta_1\delta_2 &= i^2\varepsilon_1\varepsilon_2 = i\varepsilon_3 = \delta_3, \\ \delta_2\delta_3 &= i^2\varepsilon_2\varepsilon_3 = i\varepsilon_1 = \delta_1, \\ \delta_3\delta_1 &= i^2\varepsilon_3\varepsilon_1 = i\varepsilon_2 = \delta_2. \end{aligned}$$

Infolgedessen sind die δ identisch mit den von Hamilton eingeführten Einheiten i, j, k der Quaternionen-Theorie. (Die doppelte Benutzung des Buchstabens i als Quaternionen-Einheit und als gewöhnliche imaginäre Einheit ist hier unvermeidlich.) In der Tat werden die Quaternionen-Einheiten bei Hamilton definiert durch die mit (41) identischen Beziehungen

$$ij = k, \quad jk = i, \quad ki = j,$$

zu denen noch die Normierungs-Bedingungen $i^2 = j^2 = k^2 = -1$ und die Vertauschungsregeln $ij = -ji$ usw. hinzukommen, in vollkommener Übereinstimmung mit unseren Rechenregeln für die δ .

Die Quaternionen-Einheiten bzw. unsere Größen δ bilden, wenn man sie durch die reelle Einheit ± 1 ergänzt, eine abgeschlossene Gruppe von vier Elementen, die sich bei beliebigen Multiplikationen in sich reproduziert, eine „Vierergruppe“. Von unseren ε gilt wegen ihrer abweichenden Normierung das gleiche nur dann, wenn man sie außer durch die reellen auch durch die imaginären Einheiten $\pm i$ erweitert.

Die Quaternionen-Einheiten sind bereits von Pauli in die Theorie des Elektrons eingeführt worden. Daran anknüpfend hat Dirac die zweidimensionalen Paulischen zu vierdimensionalen Matrizen ausgebaut. Wir werden hierauf später zurückkommen. Einstweilen genügen unsere auf Pauli zurückgehenden zweidimensionalen Matrizen.

Unsere Matrizen ε haben Hermiteschen Charakter [sind konjugiert imaginär zur Haupt-Diagonalen, vgl. ε_3 in (39)]. Es

ist interessant, zu bemerken, daß es im Gebiete dreier Variabler x_1, x_2, x_3 Matrizen dieses Charakters, welche zugleich antikommutativ sind, nicht geben kann¹⁾. Die Existenz vierdimensionaler Matrizen und ihre Zurückführbarkeit auf unsere zweidimensionalen beruht offenbar auf dem Umstande, daß $4 = 2 \cdot 2$ ist.

F. Integration in den Winkel-Koordinaten.

Wir können aus dem Flächensatz noch mehr Nutzen ziehen, als bereits in Abschnitt C geschehen. Wie in § 9, E hervorgehoben, läßt sich der Momenten-Operator iterieren. Dabei handelt es sich jetzt um den Operator N , Gl. (23), der nach (18a) und (24) ein Integral der Gl. $L = 0$ ist, nicht um den ursprünglichen Operator M . Bilden wir also

$$(42) \quad N^2 = N_{12}^2 + N_{23}^2 + N_{31}^2,$$

so gilt auch für N^2 die zu (18a) analoge Gleichung $N^2 L = L N^2$; also wird, wenn u eine Lösung von $L = 0$ ist, auch $N^2 u$ eine Lösung derselben Gleichung, woraus die zu (24) analoge Beziehung folgt:

$$(43) \quad N^2 u = D u;$$

D ist eine neue „Integrations-Konstante“, die wir alsbald zu $j(j+1) \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2$ bestimmen werden, wo j halbzahlig ist und völlig dem früheren Gesamtimpuls der Bewegung entspricht. Im Sinne des vorigen §, S. 299, entspricht M^2 unserem früheren l ; aber M^2 ist im Gegensatz zu N^2 nicht „konstant“, worauf bereits S. 114 hingewiesen wurde.

Wegen (23) lautet (42) in ausgerechneter Form:

$$(43a) \quad \begin{cases} N^2 = M^2 + \frac{\hbar}{2\pi i} \sum \alpha_k \alpha_l M_{kl} + \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2 \sum (\alpha_k \alpha_l)^2 \\ = M^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2 (X - \frac{3}{4}). \end{cases}$$

Hierbei ist die Definitions-Gleichung (34) für X und die aus den Vertauschungsregeln folgende Gleichung

$$(44) \quad (\alpha_k \alpha_l)^2 = \alpha_k \alpha_l \alpha_k \alpha_l = -\alpha_k^2 \alpha_l^2 = -1$$

benutzt. Gl. (43) schreibt sich hiernach

$$(45) \quad \left\{ M^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2 \left(X - \frac{3}{4}\right) - D \right\} u = 0.$$

¹⁾ Ich verdanke den Beweis hierfür meinem Kollegen Dr. S. Bochner.

In X kommen die Produkte $a_1 a_2$, $a_2 a_3$, $a_3 a_1$ vor. Wir wollen zeigen, daß sie unseren drei Quaternionen-Größen δ zugeordnet werden können. Daß sie ihnen in ihren allgemeinen Eigenschaften entsprechen, ist klar; denn sie verhalten sich wie letztere antikommutativ und sind auf -1 normiert [vgl. (44)]. Im einzelnen gestaltet sich die Zuordnung wie folgt:

Das Rechnen mit zweireihigen Matrizen besagt zunächst, daß wir weiterhin nicht eine unbekannte Funktion u , sondern ein Funktionen-Paar u_1, u_2 zu betrachten haben, welches an die Stelle des Variablen-Paares x_1, x_2 im vorigen Abschnitt tritt. Es bedeutet daher z. B. $\delta_1 u$ nach Gl. (40), entsprechend der ersten oder zweiten Zeile dieser Matrix:

$$\delta_1 u = \begin{cases} i \cdot u_1 + 0 \cdot u_2 = i u_1, \\ 0 \cdot u_1 - i \cdot u_2 = -i u_2. \end{cases}$$

Die beiden Funktionen u_1, u_2 setzen wir im Anschluß an (25) und (26a) an in der Form

$$(46) \quad u_1 = R_1 \Theta_1 e^{i m_1 \varphi} e^{\frac{2 \pi i}{h} E t}, \quad u_2 = R_2 \Theta_2 e^{i m_2 \varphi} e^{\frac{2 \pi i}{h} E t},$$

also mit verschiedenem m (sowie mit verschiedenem R, Θ), aber natürlich mit gemeinsamem Eigenwert E , der für den ganzen Zustand, nicht für die einzelne Zustands-Variable charakteristisch ist. Diesen Ansatz (46) führen wir in (27) ein. Da rechterhand die Konstante C stehen soll, d. h. ausführlicher gesagt, die Größe $C u_1$ in der ersten, $C u_2$ in der zweiten Zeile der Gleichung, so darf bei unserem Ansatz (46) für die φ -Abhängigkeit der u die linke Seite von (27) jeweils nur die Faktoren u_1 und u_2 in der ersten und zweiten Zeile aufweisen. Dann aber muß die linkerhand in (27) vorkommende Matrix $a_1 a_2$ die Diagonalform haben. Die einzige der drei Größen $\delta_1, \delta_2, \delta_3$, welche diese Eigenschaft besitzt, ist δ_1 . Es folgt also

$$(47) \quad a_1 a_2 = \delta_1 = \begin{vmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{vmatrix}.$$

Gl. (27) geht hiernach über in die folgenden beiden Aussagen:

$$(48) \quad \begin{cases} \frac{\hbar}{2 \pi} \left(m_1 + \frac{1}{2} \right) u_1 = C u_1, \\ \frac{\hbar}{2 \pi} \left(m_2 - \frac{1}{2} \right) u_2 = C u_2. \end{cases}$$

Schreiben wir weiterhin $m_1 = m$, so folgt aus (48)

$$(48a) \quad m_2 = m + 1, \quad C = \frac{\hbar}{2 \pi} \left(m + \frac{1}{2} \right).$$

Nachdem wir $\alpha_1 \alpha_2$ gleich δ_1 gesetzt haben, bleiben für die beiden anderen Produkte $\alpha_2 \alpha_3$ und $\alpha_3 \alpha_1$ die Quaternionen-Größen δ_2 und δ_3 übrig. Wir wählen

$$(49) \quad \alpha_2 \alpha_3 = \delta_3 = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \text{also} \quad \alpha_3 \alpha_1 = \delta_2 = \begin{vmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{vmatrix}$$

und werden alsbald zeigen, daß die umgekehrte Wahl mit unserem Ansatz (46) im Widerspruch steht.

Unsere Größe X in (34) bestimmt sich daraufhin folgendermaßen:

$$\frac{h}{2\pi i} X = \begin{cases} i M_{12} u_1 - M_{23} u_2 + i M_{31} u_2, \\ -i M_{12} u_2 + i M_{23} u_1 + i M_{31} u_1. \end{cases}$$

Hier setzen wir aus Gl. (23a) in diesem und Gl. (41) und (41a) im vorigen § ein und erhalten:

$$(50) \quad X = \begin{cases} i \frac{\partial u_1}{\partial \varphi} + e^{-i\varphi} \left(\text{ctg } \vartheta \frac{\partial u_2}{\partial \varphi} + i \frac{\partial u_2}{\partial \vartheta} \right), \\ -i \frac{\partial u_2}{\partial \varphi} - e^{+i\varphi} \left(\text{ctg } \vartheta \frac{\partial u_1}{\partial \varphi} - i \frac{\partial u_1}{\partial \vartheta} \right). \end{cases}$$

Die erste Zeile ist in allen drei Gliedern mit $e^{im\varphi}$, die zweite mit $e^{i(m+1)\varphi}$ multipliziert, wie aus der Darstellung von u_1 , u_2 , Gl. (46) und der Bedeutung von m_1 , m_2 , Gl. (48a) folgt. Dies ist nötig, wenn anders Gl. (45) erfüllbar sein soll. Unsere Wahl (49) hat sich also bewährt; die umgekehrte Wahl würde zu einer in den einzelnen Gliedern von X verschiedenen Abhängigkeit von φ führen und ist daher auszuschließen.

Ebenso wie unser X ist auch Gl. (45) zweireihig zu schreiben. Sie lautet nach Herausheben des Faktors $e^{im\varphi}$ bzw. $e^{i(m+1)\varphi}$, sowie der Zeitabhängigkeit:

$$(51) \quad \begin{cases} A_1 R_1 \Theta_1 + i(m+1) \text{ctg } \vartheta R_2 \Theta_2 + i R_2 \frac{d\Theta_2}{d\vartheta} = 0, \\ A_2 R_2 \Theta_2 - i m \text{ctg } \vartheta R_1 \Theta_1 + i R_1 \frac{d\Theta_1}{d\vartheta} = 0, \end{cases}$$

mit den vorübergehenden Abkürzungen

$$A_1 = \left(\frac{2\pi i}{h} \right)^2 (M^2 - D) - m - \frac{3}{4},$$

$$A_2 = \left(\frac{2\pi i}{h} \right)^2 (M^2 - D) + m + 1 - \frac{3}{4}.$$

Hier muß sich nun auch die ϑ -Abhängigkeit herausheben, wenn diese Gleichungen für alle Werte von ϑ zusammen bestehen sollen.

Das ist der Fall, wenn in der ersten bzw. zweiten Gleichung der Faktor von $i R_2$ bzw. $i R_1$ proportional mit Θ_1 bzw. Θ_2 wird, und wenn außerdem die beiden Faktoren A_1 und A_2 von ϑ unabhängig werden. Die erste Bedingung verlangt

$$(52) \quad \begin{cases} (m+1) \operatorname{ctg} \vartheta \Theta_2 + \frac{d\Theta_2}{d\vartheta} = a\Theta_1, \\ -m \operatorname{ctg} \vartheta \Theta_1 + \frac{d\Theta_1}{d\vartheta} = b\Theta_2, \end{cases}$$

wo die beiden hier eingeführten Proportionalitäts-Faktoren a und b Konstante sind. Elimination von Θ_2 aus (52) liefert für Θ_1 die Differentialgleichung:

$$\frac{d^2\Theta_1}{d\vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{d\Theta_1}{d\vartheta} + \left(m(m+1) - ab - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta_1 = 0.$$

Dies ist nach Gl. (1 b) auf S. 10 die Differentialgleichung der Kugelfunktion

$$(52a) \quad \Theta_1 = P_{l_1}^m(\cos \vartheta),$$

wenn wir machen

$$(53a) \quad l_1(l_1+1) = m(m+1) - ab.$$

Ebenso ergibt die Elimination von Θ_1 aus (52)

$$\frac{d^2\Theta_2}{d\vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{d\Theta_2}{d\vartheta} + \left(m(m+1) - ab - \frac{(m+1)^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta_2 = 0,$$

also abermals die Differentialgleichung einer Kugelfunktion, nämlich von

$$(52b) \quad \Theta_2 = P_{l_2}^{m+1}(\cos \vartheta),$$

wo jetzt

$$(53b) \quad l_2(l_2+1) = m(m+1) - ab.$$

Der Kugelfunktions-Ansatz (52a, b) für Θ_1, Θ_2 genügt aber auch der anderen Bedingung, die wir an die Erfüllbarkeit der Gln. (51) stellten, nämlich die Konstanz der Faktoren A_1, A_2 . Denn M^2 bedeutet gerade den Differentialausdruck der Kugelflächen-Funktionen [Gl. (43a) in § 9], so daß in der ersten bzw. zweiten Gl. (51) vermöge (52a, b) wird (man beachte auch den Faktor $h/2\pi i$ in der jetzigen Definition von M):

$$(54) \quad \begin{cases} \left(\frac{2\pi i}{h} \right)^2 M^2 = -l_1(l_1+1), A_1 = -l_1(l_1+1) - D' - m - \frac{3}{4}, \\ \left(\frac{2\pi i}{h} \right)^2 M^2 = -l_2(l_2+1), A_2 = -l_2(l_2+1) - D' + m + 1 - \frac{3}{4}. \end{cases}$$

Hier haben wir abkürzend gesetzt

$$(54a) \quad D' = \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 D.$$

Aus (53a, b) folgt unmittelbar

$$l_2(l_2 + 1) = l_1(l_1 + 1)$$

und daraus entweder $l_2 = l_1$ oder $l_2 = -(l_1 + 1)$. Da aber die l als Eigenwerte des Kugelfunktions-Problems notwendig positiv sind, müssen wir die zweite Alternative ausschließen; wir können also schreiben

$$(54b) \quad l_1 = l_2 = l.$$

Aus (53a, b) ergibt sich dann noch

$$(54c) \quad ab = m(m + 1) - l(l + 1).$$

Durch (52) ist aber auch a und b einzeln bestimmt, nämlich

$$(54d) \quad b = -1, \quad a = l(l + 1) - m(m + 1) = (l - m)(l + m + 1).$$

Sodann folgt aus (51) nach Elimination der R_1, R_2 mit Rücksicht auf (52):

$$0 = \begin{vmatrix} A_1 & ia \\ ib & A_2 \end{vmatrix} = A_1 A_2 + ab.$$

Setzt man A_1, A_2, l_1, l_2 und ab aus (54) und (54b, c) ein, so entsteht eine quadratische Gleichung für D' , die wir mit der Abkürzung

$$\xi = l(l + 1) + \frac{3}{4} + D'$$

schreiben können:

$$\xi^2 - \xi = l(l + 1) \quad \text{oder} \quad (\xi - \frac{1}{2})^2 = (l + \frac{1}{2})^2 \quad \text{oder} \quad \xi = \frac{1}{2} \pm (l + \frac{1}{2}),$$

mithin

$$(55) \quad D' = \frac{1}{2} \pm (l + \frac{1}{2}) - l(l + 1) - \frac{3}{4} = \pm (l + \frac{1}{2}) - (l + \frac{1}{2})^2.$$

D' läßt sich auch schreiben

$$D' = \begin{cases} -(l + \frac{1}{2})(l - \frac{1}{2}), \\ -(l + \frac{3}{2})(l + \frac{1}{2}), \end{cases}$$

entsprechend dem positiven oder negativen Zeichen in (55). Setzen wir also

$$(55a) \quad l \mp \frac{1}{2} = j = \text{Bahnimpuls} + \text{Elektronendrehmoment} = \text{Gesamtimpuls},$$

so nimmt D' die Form an

$$D' = -j(j + 1).$$

Daraus folgt nach (54a)

$$D = j(j + 1) \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2$$

und nach (43)

$$N = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}.$$

Wir finden also auch hier wieder die charakteristische Ersetzung von j^2 durch $j(j+1)$ und sehen überdies, wie die Quantenzahl j nicht durch eine besondere Hypothese eingeführt wird, sondern aus der Struktur der Gleichung $L = 0$ und aus ihrem Integral N^2 von selbst hervorgeht.

Den zwei Werten von D' in (55) entsprechen zwei Werte unseres Operators X . Wenden wir nämlich Gl. (45) auf eine der beiden Lösungen u_1 oder u_2 an, so wird für diese jedenfalls

$$\left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 M^2 u = -l(l+1)u$$

und Gl. (45) liefert

$$[-l(l+1) + X - \frac{3}{4} - D']u = 0,$$

also folgt

$$\begin{aligned} Xu &= [l(l+1) + \frac{3}{4} + D']u = [(l + \frac{1}{2})^2 + \frac{1}{2} + D']u \\ &= [\frac{1}{2} \pm (l + \frac{1}{2})]u. \end{aligned}$$

Wir haben also für beide Funktionen u

$$(56) \quad \text{entweder } Xu = (l+1)u \quad \text{oder} \quad Xu = -lu.$$

Dieser Umstand weist zum ersten Male darauf hin, daß wir mit unserem Funktionen-Paar, d. h. mit unserem zweidimensionalen Matrizen-Schema nicht auskommen. Der doppelte Wert von X zeigt, daß es nicht zwei, sondern zweimal zwei Funktionen gibt (u_1, u_2, u_3, u_4), die miteinander gekoppelt sind.

Wir vervollständigen zunächst die Darstellung unserer bisherigen Funktionen u_1, u_2 und ergänzen sie dann durch diejenige der noch einzuführenden Funktionen u_3, u_4 . Wenn wir von dem allen u gemeinsamen Zeitfaktor absehen, hatten wir nach (46), (48a), (52a, b) und (54b)

$$u_1 = R_1 P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad u_2 = R_2 P_l^{m+1}(\cos \vartheta) e^{i(m+1)\varphi}.$$

Zwischen R_1 und R_2 besteht aber noch die z. B. durch die erste Zeile von (51) ausgedrückte Beziehung. Sie besagt mit Rücksicht auf (52):

$$(57) \quad A_1 R_1 + i a R_2 = 0,$$

wobei wegen (54) und (55) gilt

$$(57a) \quad A_1 = -m - \frac{1}{2} \mp (l + \frac{1}{2}).$$

Aus dem Flächensatz folgte unser Wert D' in (55), welcher als richtige Integrations-Konstante sämtlichen Lösungen gemeinsam sein muß. Das doppelte Vorzeichen in (55) bedeutet also nicht zwei verschiedene Werte von D' , sondern vielmehr zwei verschiedene Möglichkeiten der Zuordnung von l zu D' .

Beziehen wir definitionsweise das obere Vorzeichen in A_1 , D' auf u_1, u_2 , das untere¹⁾ auf u_3, u_4 , so haben wir

$$R_2 = \frac{-i(m+l+1)}{a} R_1 = \frac{-i}{l-m} R_1$$

und als Darstellung für u_1, u_2 :

$$(58) \quad \begin{cases} u_1 = R_1 P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \\ u_2 = \frac{-i}{l-m} R_1 P_l^{m+1}(\cos \vartheta) e^{i(m+1)\varphi}. \end{cases}$$

Der entsprechende Ansatz für u_3, u_4 lautet:

$$(59) \quad u_3 = R_3 P_{l'}^{m'}(\cos \vartheta) e^{im'\varphi}, \quad u_4 = R_4 P_{l'}^{m'+1}(\cos \vartheta) e^{i(m'+1)\varphi}.$$

Wir haben dabei bereits benutzt, daß die neuen Zahlen l', m' den aus dem Flächensatz gezogenen Folgerungen (48a) und (54b) genügen müssen.

Nachdem wir in (55) das obere Vorzeichen für l bzw. u_1, u_2 ausgewählt haben, gehört das untere Vorzeichen zu l' bzw. u_3, u_4 . Wir schließen also aus (55):

$$+(l + \frac{1}{2}) - (l + \frac{1}{2})^2 = -(l' + \frac{1}{2}) - (l' + \frac{1}{2})^2$$

und dies ist gleichbedeutend mit

$$(l' + 1)^2 = l^2.$$

Daraus folgt wegen des positiven Charakters von l und l' eindeutig:

$$(60) \quad l' = l - 1.$$

¹⁾ Daß man nicht für u_1, u_2 und u_3, u_4 das gleiche Vorzeichen in A_1, D' nehmen darf (also etwa für u_1 bis u_4 das obere oder das untere), folgt daraus, daß sonst nach (55) u_1 bis u_4 den gleichen l -Wert (in der Kugelflächenfunktion) bekämen, und das würde heißen, daß $M^2 u = \text{const} \cdot u$ wäre mit derselben Konstanten für alle u — was unmöglich ist. Denn $M^2 u$ kann kein Integral von $L = 0$ sein, weil $(M^2 L - L M^2) u \neq 0$ (vgl. Absatz C).

Aus (60) ergibt sich noch die Einschränkung

$$(60a) \quad l \neq 0,$$

weil sonst l' negativ werden würde.

Aus der Zuordnung der Vorzeichen in (55) zu u_1, u_2 und l bzw. u_3, u_4 und l' folgt ferner, daß auch in (56) der erste Wert zu u_1, u_2, l , der zweite zu u_3, u_4, l' zuzuordnen ist. Gl. (56) lautet demnach jetzt

$$(56a) \quad Xu = (l + 1)u \text{ für } u = u_1, u_2$$

und

$$(56b) \quad Xu = -l'u = (-l + 1)u \text{ für } u = u_3, u_4.$$

Wir fassen die beiden Fälle mit Hilfe der vierreihigen Matrix

$$(56c) \quad \varepsilon = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

in eine einzige Form zusammen:

$$(61) \quad Xu = (1 + \varepsilon l)u.$$

Ebenso wie D' oder D ist auch die in (24) eingeführte Größe C eine richtige Integrations-Konstante des Problems, welche denselben Wert für u_3, u_4 wie für u_1, u_2 haben muß. Daraufhin zeigt (48) unmittelbar

$$m' = m.$$

Um unseren Ansatz (59) vollends zu präzisieren, haben wir Gl. (57) mit R_3, R_4 statt R_1, R_2 und mit dem unteren Vorzeichen von A_1 in (57 a) zu benutzen; dabei ist l durch $l' = l - 1$ zu ersetzen. Wir erhalten so

$$R_4 = \frac{+i}{l+m} R_3$$

und schließlich

$$(62) \quad \begin{cases} u_3 = R_3 P_{l-1}^m (\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \\ u_4 = \frac{i}{l+m} R_3 P_{l-1}^{m+1} (\cos \vartheta) e^{i(m+1)\varphi}. \end{cases}$$

Mit den Gln. (58) und (62) sind aber noch nicht alle Möglichkeiten unserer Integration erschöpft. Wir hätten ja bei Gl. (57 a) auch das untere Vorzeichen von A_1 auf u_1, u_2 beziehen können. Dann vertauschen sich einfach die Werte von u_1, u_2 mit denen von u_3, u_4 , wobei es natürlich erlaubt ist, den radialen Bestandteil von

u_1 bzw. u_3 nach wie vor R_1 bzw. R_3 zu nennen. Die Lösungen, die dadurch entstehen, wollen wir noch hinschreiben:

$$(58a) \quad \begin{cases} u_1 = R_1 P_{l-1}^m e^{im\varphi}, \\ u_2 = \frac{i}{l+m} R_1 P_{l-1}^{m+1} e^{i(m+1)\varphi}, \end{cases}$$

$$(62a) \quad \begin{cases} u_3 = R_3 P_l^m e^{im\varphi}, \\ u_4 = \frac{-i}{l-m} R_3 P_l^{m+1} e^{i(m+1)\varphi}. \end{cases}$$

Ferner ist dann:

$$(61a) \quad \begin{aligned} Xu &= (-l+1)u & \text{für } u &= u_1, u_2, \\ Xu &= (l+1)u & \text{für } u &= u_3, u_4, \\ \text{d. h. } Xu &= (1-\varepsilon l)u, \end{aligned}$$

mit derselben Matrix ε wie in Gl. (56c). Die zwei Lösungssysteme unterscheiden sich also in X nur durch das Vorzeichen von l , wie man durch Vergleich von (61a) mit (61) erkennt. Für l gilt wieder

$$l \neq 0.$$

G. Bestimmung der vierreihigen Matrizen α_k .

Wir zeigen zuerst, daß α_4 gleich unserer Matrix ε aus Gl. (56c) sein muß. Dies folgt daraus, daß $\alpha_4 (X-1)u$ zugleich mit u ein Integral unserer Gleichung $L=0$ ist, oder anders ausgedrückt, daß

$$(63) \quad \alpha_4 (X-1)u = Fu,$$

wo F eine gewöhnliche Integrations-Konstante (keine Matrix) ist. Wegen (61), (61a) ist nämlich (63) gleichbedeutend mit:

$$(64) \quad \pm \alpha_4 \varepsilon l u = Fu.$$

Hieraus aber folgt¹⁾ $F = \pm l$ und $\alpha_4 \varepsilon = \pm 1$, also wegen $\alpha_4^2 = 1$:

$$(65) \quad \alpha_4 = \pm \varepsilon = \pm \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

¹⁾ Dabei sind die zwei Vorzeichen in $F = \pm l$ nicht etwa den zwei Lösungssystemen (58), (62) und (58a), (62a) eindeutig zugeordnet; es kann vielmehr zu jedem System $F = \pm l$ gehören, also auch $\alpha_4 = \pm \varepsilon$.

Es bleibt noch zu beweisen, daß $a_4(X - 1)$ wirklich ein Integral der Gleichung $L = 0$ ist. Das Kriterium hierfür lautet:

$$(66) \quad a_4(X - 1)L - La_4(X - 1) = 0.$$

Beim Beweise nehmen wir in (66) das Glied mit dem Faktor -1 voraus, nämlich

$$(66a) \quad -a_4L + La_4.$$

Da sich a_4 gegenüber jedem der drei Summanden $a_1\Omega_1$, $a_2\Omega_2$, $a_3\Omega_3$ von L anti-kommutativ, gegenüber den beiden übrigen $a_4\Omega_4$ und A dagegen kommutativ verhält, wird (66a) gleich

$$(66b) \quad 2(a_1a_4\Omega_1 + a_2a_4\Omega_2 + a_3a_4\Omega_3).$$

Sodann betrachten wir eines der drei Glieder

$$a_k a_l M_{kl},$$

aus denen sich X zusammensetzt. Indem wir die zyklisch verallgemeinerte Gl. (14) benutzen, formen wir um

$$M_{kl}L \quad \text{in} \quad LM_{kl} + a_l\Omega_k - a_k\Omega_l$$

und erhalten als Beitrag dieses Gliedes zu (66)

$$(66c) \quad \{a_4 a_k a_l L - L a_4 a_k a_l\} M_{kl} + a_4 a_k a_l (a_l \Omega_k - a_k \Omega_l).$$

Hier ist der zweite Summand gleich

$$a_4 a_k \Omega_k + a_4 a_l \Omega_l$$

und gibt über alle drei Glieder von X summiert

$$(66d) \quad 2 \sum_1^3 a_4 a_j \Omega_j = -2 \sum_1^3 a_j a_4 \Omega_j.$$

Er hebt sich also gegen (66b) auf. Schließlich zeigt man, daß auch der erste Summand in (66c) verschwindet für alle Glieder von L , mit Ausnahme desjenigen, dessen Index — sagen wir j — von k, l und 4 verschieden ist. Dieses Glied liefert nämlich

$$2 a_4 a_k a_l a_j \Omega_j M_{kl}.$$

Summiert man es über alle drei Indexpaare $k, l = 1, 2, j = 3$, $k, l = 2, 3, j = 1$ und $k, l = 3, 1, j = 2$, so erhält man

$$\begin{aligned} & 2 a_4 (a_1 a_2 a_3 \Omega_3 M_{12} + a_2 a_3 a_1 \Omega_1 M_{23} + a_3 a_1 a_2 \Omega_2 M_{31}) \\ & = 2 a_4 a_1 a_2 a_3 (\Omega_3 M_{12} + \Omega_1 M_{23} + \Omega_2 M_{31}) \end{aligned}$$

und es ist leicht zu verifizieren, daß auch dieser Beitrag verschwindet, weil $\Omega_3 M_{12} + \Omega_1 M_{23} + \Omega_2 M_{31}$ gleich Null wird. Somit ist Gl. (66) bewiesen.

Nachdem wir in (65) die Bedeutung von a_4 gefunden haben, können wir nunmehr auch a_1, a_2, a_3 bestimmen. Als Ausgangspunkt dient uns die Relation

$$\alpha_k \varepsilon = -\varepsilon \alpha_k, \quad k = 1, 2, 3,$$

die unmittelbar aus unserer Forderung (4) folgt.

Setzen wir ganz allgemein an

$$\alpha_k = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdot & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ A_{41} & \cdot & \cdot & A_{44} \end{vmatrix},$$

so ergibt sich wegen (56c) (nach Regel: Zeilen mal Spalten von S. 316, angewandt auf unsere vierreihigen Matrizen):

$$\alpha_k \varepsilon = \begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & -A_{13} & -A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & -A_{23} & -A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & -A_{33} & -A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & -A_{43} & -A_{44} \end{vmatrix}$$

$$-\varepsilon \alpha_k = \begin{vmatrix} -A_{11} & -A_{12} & -A_{13} & -A_{14} \\ -A_{21} & -A_{22} & -A_{23} & -A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{vmatrix}$$

Daraus folgt, daß im Schema aller drei α_k nur die rechten oberen und linken unteren Halb-Quadrate besetzt, die übrigen Halb-Quadrate von Nullen ausgefüllt sind. Die α_k sind also abermals auf zweireihige Matrizen zurückführbar, die wir bei α_1 a und a' nennen wollen, bei α_2, α_3 bzw. b und b' , c und c' :

$$(67) \quad \alpha_1 = \begin{vmatrix} 0 & a \\ a' & 0 \end{vmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{vmatrix} 0 & b \\ b' & 0 \end{vmatrix}, \quad \alpha_3 = \begin{vmatrix} 0 & c \\ c' & 0 \end{vmatrix}.$$

Außer den a, \dots, c' bedeuten hier auch die Nullen zweireihige Schemata.

Die Bedingung

$$1 = \alpha_1^2 = \begin{vmatrix} aa' & 0 \\ 0 & a'a \end{vmatrix}$$

sagt dabei aus, daß

$$(68) \quad a a' = a' a = 1 \quad (= \text{Diagonal-Matrix})$$

sein muß; ebenso

$$(68a) \quad b b' = b' b = 1, \quad c c' = c' c = 1.$$

Schließlich bilden wir nach (67) $a_k a_l$ und vergleichen das Resultat der Multiplikation mit der Darstellung (47), (49) in Abschnitt F:

$$(69) \quad \alpha_1 \alpha_2 = \begin{vmatrix} \delta_1 & 0 \\ 0 & \delta_1 \end{vmatrix}, \quad \alpha_2 \alpha_3 = \begin{vmatrix} \delta_3 & 0 \\ 0 & \delta_3 \end{vmatrix}, \quad \alpha_3 \alpha_1 = \begin{vmatrix} \delta_2 & 0 \\ 0 & \delta_2 \end{vmatrix}.$$

In dieser vierreihigen Form geschrieben (die δ sowie die Nullen sind zweireihige Matrizen) besagt die Darstellung, entsprechend unseren Schlüssen in F, daß sie ebensowohl für das Variabeln paar u_1, u_2 wie für u_3, u_4 gilt. Andererseits folgt aus (67)

$$(69a) \quad \alpha_1 \alpha_2 = \begin{vmatrix} ab' & 0 \\ 0 & a'b \end{vmatrix}, \quad \alpha_2 \alpha_3 = \begin{vmatrix} bc' & 0 \\ 0 & b'c \end{vmatrix}, \quad \dots$$

Der Vergleich beider Werte von $\alpha_1 \alpha_2$ ergibt

$$ab' = a'b = \delta_1.$$

Multiplikation mit a bzw. a' gibt nach (68)

$$(69b) \quad b = a\delta_1, \quad b' = a'\delta_1,$$

und gegenseitige Multiplikation nach (68a) mit Rücksicht auf die Normierung $\delta^2 = -1$:

$$(70) \quad \begin{aligned} 1 &= a\delta_1 a' \delta_1, & \delta_1 &= -a\delta_1 a', \\ \delta_1 a &= -a\delta_1. \end{aligned}$$

Gleichzeitig gilt

$$(70a) \quad \delta_1 a' = -a' \delta_1, \quad \delta_1 b = -b \delta_1, \quad \delta_1 b' = -b' \delta_1.$$

Man berechnet aber mit Rücksicht auf (40):

$$\begin{aligned} \delta_1 a &= \begin{vmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} i & a_{11} & i & a_{12} \\ -i & a_{21} & -i & a_{22} \end{vmatrix}, \\ -a\delta_1 &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -i & a_{11} & i & a_{12} \\ -i & a_{21} & i & a_{22} \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

Daraus folgt wegen (70)

$$(71) \quad a_{11} = a_{22} = 0.$$

Ebenso aus (70a)

$$(71a) \quad a'_{11} = a'_{22} = b_{11} = b_{22} = b'_{11} = b'_{22} = 0.$$

In den Matrizen a, a', b, b' bleiben also zunächst je zwei Elemente; diese sind aber nach (68) wechselweise reziprok:

$$(72) \quad a_{12} a'_{21} = 1, \quad a_{21} a'_{12} = 1.$$

Ebenso nach (68a)

$$(72a) \quad b_{12} b'_{21} = 1, \quad b_{21} b'_{12} = 1$$

und nach (69b)

$$b_{12} = -i a_{12}, \quad b_{21} = i a_{21}; \quad b'_{12} = -i a'_{12}, \quad b'_{21} = i a'_{21}.$$

Zusammenfassend haben wir, wenn wir $a_{12} = p$, $a_{21} = q$ setzen:

$$(73) \quad \begin{cases} a = \begin{vmatrix} 0 & p \\ q & 0 \end{vmatrix}, & a' = \begin{vmatrix} 0 & 1/q \\ 1/p & 0 \end{vmatrix}, \\ b = \begin{vmatrix} 0 & -ip \\ iq & 0 \end{vmatrix}, & b' = \begin{vmatrix} 0 & -i/q \\ i/p & 0 \end{vmatrix}. \end{cases}$$

Bisher haben wir nur die erste der Relationen (69) verwertet. Die zweite liefert $b c' = b' c = \delta_3$ und von da aus wegen (68a) und (40)

$$(73a) \quad \begin{cases} c = b \delta_3 = \begin{vmatrix} 0 & -ip \\ iq & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -ip & 0 \\ 0 & -iq \end{vmatrix}, \\ c' = b' \delta_3 = \begin{vmatrix} 0 & -i/q \\ i/p & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -i/q & 0 \\ 0 & -i/p \end{vmatrix}. \end{cases}$$

Es gilt aber auch wegen (68a)

$$c c' = \begin{vmatrix} -p/q & 0 \\ 0 & -q/p \end{vmatrix} = 1,$$

und das bedeutet

$$(74) \quad q = -p.$$

Die Größe p bleibt unbestimmt. Denn wir sehen sofort, daß die aus (67), (73) und (73a) folgenden Darstellungen der α :

$$(75) \quad \begin{cases} \alpha_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & p \\ 0 & 0 & -p & 0 \\ 0 & -1/p & 0 & 0 \\ 1/p & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, & \alpha_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -ip \\ 0 & 0 & -ip & 0 \\ 0 & i/p & 0 & 0 \\ i/p & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \\ \alpha_3 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & -ip & 0 \\ 0 & 0 & 0 & ip \\ ip & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i/p & 0 & 0 \end{vmatrix} \end{cases}$$

zusammen mit unserer Darstellung von α_4 den Ausgangs-Forderungen (3) und (4) für die α bei beliebigem p genügen. Es ist daher auch nicht nötig, die in den Gln. (69) enthaltenen weiteren Bedingungen zu behandeln, da diese von selbst erfüllt sein müssen.

Im nächsten Abschnitt werden wir außer den a auch die Produkte $a\varepsilon$ nötig haben:

$$(76) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \varepsilon = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -p \\ 0 & 0 & p & 0 \\ 0 & -1/p & 0 & 0 \\ 1/p & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad \alpha_2 \varepsilon = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & ip \\ 0 & 0 & ip & 0 \\ 0 & i/p & 0 & 0 \\ i/p & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \\ \alpha_3 \varepsilon = \begin{vmatrix} 0 & 0 & ip & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -ip \\ ip & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -ip & 0 & 0 \end{vmatrix}. \end{array} \right.$$

Hier sollte eine Betrachtung über das Verhalten der a bei Lorentz-Transformationen anschließen. Nach ihren Definitionen als vierreihige Matrizen ändern sich die a bei einer orthogonalen Substitution wie Vierer-Vektoren. Dasselbe tun die Ω nach S. 121. Der genaue Nachweis der Invarianz von $\Sigma a_k \Omega_k$ in Gl. (5) bedarf aber noch näherer Betrachtungen, die wir hier unterdrücken müssen.

H. Die radialen Differentialgleichungen des Kepler-Problems.

Wir gehen auf Gl. (36) zurück, und zwar beschäftigen wir uns zuerst nur mit den Gleichungen, die zum Lösungssystem (58), (61) und (62) gehören, das wir zur Abkürzung I nennen wollen; die Gln. (58a), (61a) und (62a) sollen dann System II heißen.

Indem wir γ aus (29) und X aus (61) einsetzen, erhalten wir für Gl. (36):

$$(77) \quad \sum_1^3 \alpha_k \frac{x_k}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 + \varepsilon l}{r} \right) u = - \frac{2\pi}{hc} \{ \alpha_4 (E - V) + E_0 \} u.$$

Für x_k schreiben wir:

$$x_1 = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad x_2 = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad x_3 = r \cos \vartheta;$$

a_k und $a_k \varepsilon$ entnehmen wir aus (75) und (76), und zwar zunächst aus der ersten Zeile der betreffenden Matrizen. So ergibt sich als erstes Glied von (77):

$$p \sin \vartheta \cos \varphi \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-l}{r} \right) u_4 - ip \sin \vartheta \sin \varphi \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-l}{r} \right) u_4 \\ - ip \cos \vartheta \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-l}{r} \right) u_3$$

oder, bequem zusammengefaßt

$$(77, 1) \quad p \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-l}{r} \right) \{ \sin \vartheta e^{-i\varphi} u_4 - i \cos \vartheta u_3 \}.$$

Entsprechend für die folgenden Zeilen:

$$(77, 2) \quad -p \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-l}{r} \right) \{ \sin \vartheta e^{+i\varphi} u_3 - i \cos \vartheta u_4 \},$$

$$(77, 3) \quad -\frac{1}{p} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1+l}{r} \right) \{ \sin \vartheta e^{-i\varphi} u_2 - i \cos \vartheta u_1 \},$$

$$(77, 4) \quad \frac{1}{p} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1+l}{r} \right) \{ \sin \vartheta e^{+i\varphi} u_1 - i \cos \vartheta u_2 \}.$$

Wir schreiben jetzt die erste der in (77) zusammengefaßten vier Gleichungen hin, indem wir in (77, 1) u_4, u_3 aus (62), u_1 aus (58) einsetzen, unter Berücksichtigung von (65)

$$(78) \quad \left\{ \begin{aligned} p \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-l}{r} \right) \{ \sin \vartheta e^{-i\varphi} R_4 e^{i(m+1)\varphi} P_{l-1}^{m+1}(\cos \vartheta) \\ - i \cos \vartheta R_3 e^{i m \varphi} P_{l-1}^m(\cos \vartheta) \} \\ = \frac{2\pi}{hc} [\mp(E-V) - E_0] R_1 e^{i m \varphi} P_l^m(\cos \vartheta). \end{aligned} \right.$$

Man sieht, daß die φ -Abhängigkeit herausfällt; das gleiche ist für ϑ der Fall¹⁾. Gl. (78) schreibt sich daher, wie man unschwer nachrechnet:

$$(79, 1) \quad i p \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-l}{r} \right) R_4 = \frac{2\pi}{hc} [\mp(E-V) - E_0] R_2.$$

Die zweite Zeile von (77) gibt genau dasselbe Resultat. Wir wollen den Nachweis hier nicht bringen — er bietet keine Schwierigkeit, aber auch kein Interesse. Für die dritte Zeile kommt:

$$(79, 3) \quad \frac{1}{i p} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1+l}{r} \right) R_2 = \frac{2\pi}{hc} [\pm(E-V) - E_0] R_4.$$

Die vierte Zeile gibt wieder dasselbe wie die dritte.

¹⁾ Zum Beweise benutze man die bekannten Formeln:

$$P_l' = x P_{l-1}' + l P_{l-1}, \quad P_{l-1}' = x P_l' - l P_l;$$

durch fortgesetzte Differentiation gewinnt man entsprechende Formeln für die zugeordneten Funktionen. Man rechnet bequemerweise R_3 und R_1 vermittelt der bei (58) und (62) angegebenen Beziehungen auf R_4 und R_2 um.

Betrachten wir jetzt den Fall des Systems II, so ändert sich in (36) nur X , und zwar wird in X nach der Bemerkung zu Gl. (61a) einfach $+l$ durch $-l$ ersetzt. Somit bleiben die Gln. (77, 1 bis 4) ungeändert bis auf den Ersatz von bez. $\mp l$ durch bez. $\pm l$ im Operator

$$\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1 \mp l}{r};$$

denn die Berechnung der Matrizen $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ist von der Wahl der Systeme I oder II ganz unabhängig.

Man bekommt dann für die erste und zweite Zeile von Gl. (77):

$$(80, 1) \quad i p \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1+l}{r} \right) R_4 = \frac{2\pi}{hc} [\mp (E - V) - E_0] R_2,$$

und für die dritte und vierte Zeile:

$$(80, 3) \quad \frac{1}{i p} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-l}{r} \right) R_2 = \frac{2\pi}{hc} [\pm (E - V) - E_0] R_4.$$

Man sieht nun sofort, daß die Gln. (79, 1, 3) in (80, 1, 3) übergehen, wenn man l durch $-l$ ersetzt und umgekehrt. Wir können also die zwei Gleichungspaare in eines zusammenfassen, wenn wir setzen¹⁾:

$$k = \pm l; \quad k = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

Dann haben wir nämlich:

$$(81) \quad \begin{cases} i p \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1-k}{r} \right) R_4 = \frac{2\pi}{hc} [\mp (E - V) - E_0] R_2; \\ \frac{1}{i p} \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1+k}{r} \right) R_2 = \frac{2\pi}{hc} [\pm (E - V) - E_0] R_4. \end{cases}$$

Für $i p$ führen wir noch die Abkürzung g ein:

$$(82) \quad i p = g.$$

¹⁾ Die Bezeichnung k soll an die azimutale Quantenzahl k der älteren Theorie erinnern und hat mit ihr gemein, daß jetzt wie früher $k = 0$ ausgeschlossen ist, Gl. (60a). Der S -Term ist in der jetzigen Bezeichnung durch $k = 1$ gegeben (vgl. S. 339), gerade so wie in der älteren Quantentheorie. Unser jetziges k unterscheidet sich aber von dem früheren dadurch, daß es außer den positiven auch die negativen ganzen Zahlen durchlaufen soll. Dirac gebraucht statt k den Buchstaben j (ebenfalls mit doppeltem Vorzeichen). Uns scheint diese Bezeichnung nicht glücklich, da man j auch künftig für die nicht zu entbehrende innere Quantenzahl aufheben muß. In diesem Sinne haben wir j bereits S. 318 und 322 benutzt. Unsere Bezeichnung stimmt mit derjenigen von C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. 118, 654 (1928) überein.

J. Die Feinstrukturformel.

Der erste Schritt zur Integration besteht, wie immer, in der Untersuchung des asymptotischen Verhaltens. Wir streichen also in (81) alle Glieder mit $1/r$, zu denen auch V gehört und behalten:

$$\frac{1}{g} \frac{dR_2}{dr} = \frac{2\pi}{hc} (\pm E - E_0) R_4,$$

$$g \frac{dR_4}{dr} = \frac{2\pi}{hc} (\mp E - E_0) R_2.$$

Hier machen wir den für lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten charakteristischen Ansatz

$$(83) \quad R_2 = A_1 e^{-\lambda r}, \quad R_4 = A_2 e^{-\lambda r}$$

und finden als Bedingungsgleichungen

$$-\frac{\lambda}{g} A_1 = \frac{2\pi}{hc} (\pm E - E_0) A_2,$$

$$-g\lambda A_2 = \frac{2\pi}{hc} (\mp E - E_0) A_1.$$

Daraus folgt unter der Annahme $E < E_0$ (Linien-Spektrum) und bei Auswahl des richtigen (positiven) Vorzeichens der Wurzel

$$(83a) \quad \lambda = + \frac{2\pi}{hc} \sqrt{E_0^2 - E^2}.$$

Ähnlich wie früher beim Kepler-Problem benutzen wir als unabhängige Variable

$$\varrho = 2\lambda r,$$

und ergänzen den asymptotischen Ansatz (83) zu einem exakten, indem wir als abhängige Variable zwei Funktionen v_1 und v_2 von ϱ einführen (Striche bedeuten Differentialquotienten nach ϱ):

$$(84) \quad \begin{cases} R_2 = v_1 e^{-\varrho/2}, & R_4 = v_2 e^{-\varrho/2}, \\ \frac{dR_2}{dr} = 2\lambda \left(v_1' - \frac{1}{2} v_1 \right) e^{-\varrho/2}, \\ \frac{dR_4}{dr} = 2\lambda \left(v_2' - \frac{1}{2} v_2 \right) e^{-\varrho/2}. \end{cases}$$

Daraufhin ergeben die Gln. (81) nach Division mit 2λ und nach Weglassung des Faktors $e^{-\varrho/2}$:

$$(85) \quad \begin{cases} \frac{1}{g} \left[v_1' + \left(\frac{1+k}{\varrho} - \frac{1}{2} \right) v_1 \right] = \left(\pm \frac{\alpha Z}{\varrho} + \frac{1}{2} \frac{\pm E - E_0}{\sqrt{E_0^2 - E^2}} \right) v_2, \\ g \left[v_2' + \left(\frac{1-k}{\varrho} - \frac{1}{2} \right) v_2 \right] = \left(\mp \frac{\alpha Z}{\varrho} + \frac{1}{2} \frac{\mp E - E_0}{\sqrt{E_0^2 - E^2}} \right) v_1. \end{cases}$$

Für V haben wir den für das Kepler-Problem maßgebenden Ausdruck $-Ze^2/r$ gesetzt, so daß

$$\frac{2\pi}{hc} V = -\frac{2\pi e^2 Z}{hc r} = -\frac{\alpha Z}{r}$$

($\alpha =$ Feinstruktur-Konstante) wird.

Indem wir zur Untersuchung des Nullpunktes übergehen, setzen wir an

$$v_1 = \varrho^\gamma \sum a_r \varrho^r, \quad v_2 = \varrho^\gamma \sum b_r \varrho^r$$

mit dem gleichen Exponenten γ , aber mit verschiedenen Koeffizienten a_r, b_r . γ bestimmt sich daraus, daß wir in (85) den Koeffizienten von $\varrho^{\gamma-1}$ auf beiden Seiten vergleichen:

$$\frac{1}{g}(\gamma + 1 + k)a_0 = \pm \alpha Z b_0, \quad g(\gamma + 1 - k)b_0 = \mp \alpha Z a_0.$$

Beim gliedweisen Multiplizieren beider Gleichungen fällt a_0, b_0 heraus und es bleibt

$$(\gamma + 1)^2 - k^2 = -\alpha^2 Z^2,$$

woraus bei richtiger (positiver) Wahl des Vorzeichens der Quadratwurzel folgt:

$$(86) \quad \gamma = -1 + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}.$$

Wir berechnen nun die Rekursionsformel für die a_r, b_r , indem wir die Koeffizienten der Potenz $\varrho^{\gamma+r}$ in den Gln. (85) beiderseits einander gleichsetzen.

Dabei führen wir vorübergehend die Abkürzungen ein

$$(87) \quad f_1 = \frac{\pm E - E_0}{\sqrt{E_0^2 - E^2}}, \quad f_2 = \frac{\mp E - E_0}{\sqrt{E_0^2 - E^2}}$$

und nehmen die Glieder mit a_{r+1}, b_{r+1} nach links, diejenigen mit a_r, b_r nach rechts:

$$(88) \quad \begin{cases} (\nu + 1 + \gamma + 1 + k) \frac{a_{r+1}}{g} \mp \alpha Z b_{r+1} = \frac{1}{2} \left(\frac{a_r}{g} + f_1 b_r \right), \\ (\nu + 1 + \gamma + 1 - k) b_{r+1} g \pm \alpha Z a_{r+1} = \frac{1}{2} (b_r g + f_2 a_r). \end{cases}$$

Hier zeigt sich zunächst, daß die Determinante der a_r, b_r auf der rechten Seite gleich Null ist:

$$\begin{vmatrix} 1/g & f_1 \\ f_2 & g \end{vmatrix} = 1 - 1 = 0, \quad \text{wegen } f_1 f_2 = 1,$$

diejenige der $a_{\nu+1}$, $b_{\nu+1}$ auf der linken Seite aber nicht. Bestimmen wir also die a_ν , b_ν so, daß die rechten Seiten Null werden, so verschwinden notwendigerweise die $a_{\nu+1}$, $b_{\nu+1}$ und ebenso alle folgenden Koeffizienten. Unsere Rekursion bricht also ab. Die Bedingung des Abbrechens (Polynom-Bedingung) lautet daher:

$$(89) \quad \frac{a_\nu}{b_\nu} = -g f_1.$$

Um das Verhältnis a_ν/b_ν auf einem zweiten Wege zu bestimmen, verfahren wir folgendermaßen: Wir ersetzen in (88) $\nu+1$ durch ν und multiplizieren die erste der entstehenden Gleichungen mit g , die zweite mit f_1 . Dann werden die rechten Seiten einander gleich, also auch die linken Seiten. Wir haben:

$$(\nu + \gamma + 1 + k) a_\nu \mp \alpha Z b_\nu g = g f_1 (\nu + \gamma + 1 - k) b_\nu \pm f_1 \alpha Z a_\nu.$$

Daraus folgt

$$(90) \quad \frac{a_\nu}{b_\nu} = \frac{g f_1 (\nu + \gamma + 1 - k) \pm \alpha Z g}{\nu + \gamma + 1 + k \mp f_1 \alpha Z}.$$

Dies gilt für jeden Index ν . Soll die Rekursion für ein vorgegebenes ν , sagen wir für $\nu = n_r$, abbrechen, so haben wir nach (89) und (90) zu setzen:

$$-(n_r + \gamma + 1 - k) \mp \frac{\alpha Z}{f_1} = n_r + \gamma + 1 + k \mp f_1 \alpha Z,$$

also mit dem Werte (86) von γ bei gehöriger Zusammenziehung

$$(91) \quad n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} = \pm \frac{\alpha Z}{2} \left(f_1 - \frac{1}{f_1} \right).$$

n_r ist der gemeinsame Grad der solcherweise entstehenden Polynom-Bestandteile von v_1 und v_2 . Nach der Bedeutung von f_1 ist

$$\pm \frac{1}{2} \left(f_1 - \frac{1}{f_1} \right) = \frac{E}{\sqrt{E_0^2 - E^2}} = \left\{ \left(\frac{E_0}{E} \right)^2 - 1 \right\}^{-1/2}.$$

Gl. (91) besagt also

$$(92) \quad \begin{cases} \left(\frac{E_0}{E} \right)^2 - 1 = \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2}, \\ \frac{E}{E_0} = \left\{ 1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{(n_r + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2})^2} \right\}^{-1/2}. \end{cases}$$

Dies ist die Feinstruktur-Formel (27) aus Kap. 6, S. 417, mit geringfügigen Änderungen in der Bezeichnungsweise. Sie ist aus der Diracschen Theorie des Elektrons gleichzeitig von W. Gordon¹⁾ und C. G. Darwin²⁾ abgeleitet worden.

Die Unstimmigkeiten der wellenmechanischen Behandlung in Kap. I, § 9 sind jetzt beseitigt. Gegenüber der älteren Theorie in Kap. 6 besteht der Fortschritt darin, daß jedes Term-Niveau doppelt zählt, wegen des doppelten Vorzeichens von k , mit Ausnahme des bei gegebener Hauptquantenzahl n jeweils höchsten Niveaus, genau so, wie es Fig. 11 verlangt.

Wir zeigen das so: die Hauptquantenzahl n ist jetzt als Quantensumme bestimmt durch

$$(93) \quad n = n_r + |k|,$$

entsprechend dem Nenner der Termformel (92) für $a = 0$, in dem ja die Quadratwurzel nach Definition von γ in (86) positiv zu nehmen und daher für $a = 0$ in $|k|$ übergeht. Das energetisch höchste Termniveau ist dasjenige, für welches $n_r = 0$ wird; es entspricht den Kreisbahnen der älteren Theorie. Nach (93) wäre für dieses Niveau $|k| = n$, also $k = \pm n$. Wir überzeugen uns aber leicht, daß nur entweder $k = +n$ zulässig ist, wenn wir nämlich $a_4 = +\varepsilon$ wählen, s. Gl. (65), oder nur $k = -n$, wenn $a_4 = -\varepsilon$ sein soll.

Dies rührt her von der Sonderstellung, die der Fall $n_r = 0$ in der Rekursionsformel einnimmt. Mit $n_r = 0$ werden die Polynomial-Bestandteile in v_1, v_2 vom nullten Grade, also bez. gleich a_0 und b_0 . Statt der Rekursion (88) haben wir dann für a_0, b_0 die beiden Gleichungen zu erfüllen:

$$(94) \quad \begin{cases} (\gamma + 1 + k) a_0 / g \mp \alpha Z b_0 = 0, \\ (\gamma + 1 - k) b_0 / g \pm \alpha Z a_0 = 0. \end{cases}$$

Daneben gilt wegen (89) für $\nu = n_r = 0$:

$$(95) \quad \frac{a_0}{b_0} = -gf_1.$$

Unsere Bestimmung von γ in (86) sorgte dafür, daß die Determinante der a_0, b_0 in (94) verschwindet; wir bekommen also aus (94) und (95):

$$\frac{a_0}{b_0} = \pm \frac{\alpha Z g}{\gamma + 1 + k} = -gf_1,$$

¹⁾ Zeitschr. f. Phys. 48, 11 (1928).

²⁾ Vgl. das Zitat in Anm. 1, S. 333.

also mit Rücksicht auf (86) und (87)

$$(96) \quad \frac{\alpha Z}{\sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2} + k} = \frac{-E \pm E_0}{\sqrt{E_0^2 - E^2}} = \begin{cases} \sqrt{\frac{E_0 - E}{E_0 + E}} \\ -\sqrt{\frac{E_0 + E}{E_0 - E}} \end{cases}$$

Wählen wir nun $\alpha_4 = +\varepsilon$, so gilt von den beiden vorstehenden Werten der obere, positive. Die linke Seite ist aber nur dann positiv, wenn $k > 0$ ist. Daraus folgt notwendig $k = +n$. Für $\alpha_4 = -\varepsilon$ würde in gleicher Weise $k < 0$, also $k = -n$ folgen. In jedem Falle ist das oberste Niveau ($n_r = 0$, Kreisbahn) einfach, wie behauptet wurde.

Wir werden uns nun im einzelnen klar machen, wie die Zuordnung der Quantenzahlen zu den verschiedenen Niveaus zu erfolgen hat. Wir wählen etwa $n = 3$. $|k|$ hat dann nach (93) die Werte 1, 2, 3, während gleichzeitig n_r gleich 2, 1, 0 wird. Nach der Definition von k gilt: $k = \pm l$ mit $l = 1, 2, 3 \dots$. Dieses l ist aber keineswegs mit dem „Azimutal-Quantum“ l der Schrödingerschen Theorie (Kap. I, § 7) identisch. Um beide Zahlen zu unterscheiden, nennen wir das l dieses § nunmehr h .

Den Zusammenhang von h und l finden wir, wenn wir in den Differentialgleichungen (85) unseres Problems zur Grenze $c = \infty$ übergehen. Dann müssen ihre Lösungen mit denjenigen der Schrödingerschen nicht-relativistischen Gleichung übereinstimmen. Wir setzen $\alpha_4 = +\varepsilon$; dann gehört das oberste Niveau zu $k = n$, die tieferen Niveaus zu $k = \pm(n-1), \pm(n-2), \dots$. Wegen $\alpha_4 = +\varepsilon$ ist in allen Gleichungen (dieses und des vorigen Abschnittes) das obere Vorzeichen zu benutzen. Lassen wir $c \rightarrow \infty$ wachsen, so müssen wir aus (81) die Schrödingersche Differentialgleichung des Kepler-Problems erhalten. Es ergibt sich durch Elimination von R_2 aus den Gln. (81) die Beziehung¹⁾:

$$(97) \quad \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{k(k-1)}{r^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - V) \right\} R_4 = 0,$$

wo $E = W + E_0$ gesetzt wurde [vgl. auch S. 133 Gl. (40 a)]. Sie stimmt bis auf unwesentliche Änderungen in der Bezeichnung mit Gl. (3) von S. 71 überein, wenn wir

$$(98) \quad l(l+1) = k(k-1)$$

¹⁾ R_2 verschwindet für $c \rightarrow \infty$, wie man sich an Hand von (81) leicht überlegen kann.

machen. Folglich ist $l = k - 1$ oder $= -k$, und zwar haben wir wegen des positiven Charakters von l für $k > 0$:

$$(99a) \quad l = k - 1 = h - 1$$

und für $k < 0$:

$$(99b) \quad l = -k = |k| = h.$$

Die zugehörigen j -Werte (innere Quantenzahlen) bestimmen sich nach (Gl. 55a) von S. 322 für $k > 0$, d. h. für System I zu:

$$(100a) \quad j = l + \frac{1}{2} = k - 1 + \frac{1}{2}.$$

Man hat dabei zu beachten, daß Gl. (97) und (98) sich auf R_4 , also auf u_3, u_4 und damit auf das untere Vorzeichen in Gl. (55a) beziehen. j wird also gleich $\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ für $k = 3, 2, 1$. Andererseits liefert $k < 0$

$$(100b) \quad j = l - \frac{1}{2} = |k| - \frac{1}{2},$$

denn für $k < 0$ gilt System II und wir müssen in (55a) die Vorzeichen umkehren (vgl. die Ausführungen auf S. 324 und 325) und dann wieder das zu u_3, u_4 gehörige Vorzeichen in (55a) benutzen. Wir haben also $j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ für $k = -2, -1$.

Die gesamte Zuordnung von Quantenzahlen und Niveaus ergibt sich in unserem Falle $n = 3$ aus dem folgenden Schema:

n	n_r	$ k $	k	l	Term	j
3	0	3	3	2	D	$\frac{5}{2}$
	1	2	$\begin{cases} -2 \\ +2 \end{cases}$	$\begin{cases} 2 \\ 1 \end{cases}$		P
	2	1	$\begin{cases} -1 \\ +1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$	S	

Die Niveaus mit verschiedenem $|k|$ bilden relativistische Dubletts.

Die im allgemeinen doppelte Natur der Energie-Niveaus von gleichem $|k|$ (Abschirmungsdubletts), aber verschiedenem Vorzeichen von k , bleibt dagegen im reinen Coulomb-Felde latent. Sie äußert sich aber sofort, wenn ein Magnetfeld oder ein inneratomares Zentralfeld hinzutritt, d. h. im Zeeman-Effekt oder im Falle wasserstoff-unähnlicher Atome. Damit ist der alkali-artige Charakter des Wasserstoffs gegeben, wie er in Fig. 11 durch die

neue Bezifferung (rechts) postuliert wurde. Die Folgen dieser Bezifferung für die früher besprochenen Auswahlregeln lassen sich jetzt quantitativ herleiten aus der Kugelfunktionen-Darstellung der $u_1 \dots u_4$. Ebenso läßt sich der anomale Zeeman-Effekt bei Wasserstoff und den Alkalien zwangsläufig behandeln, sowie die Systematik der Terme bei allgemeinen Atomen auf eine sichere quantitative Basis stellen. Wir müssen aber hier abbrechen, nachdem wir uns überzeugt haben, daß der Weg zu all diesen Fragen durch die Wellenmechanik und die Diracsche Verfeinerung derselben frei gemacht ist.

Namen- und Sachverzeichnis.

- Abgeschlossene Schalen, Kugelsymmetrie derselben 101.
Absorptions-Koeffizient von Licht und Röntgenstrahlen 222.
Abstoßung, scheinbare der Atome 118.
Additionstheorem der Kugelfunktionen 103.
Adjungierte Differentialausdrücke 125.
Alkali-Auffassung des Wasserstoff-Spektrums 111, 112, 137, 139, 339.
Alkali-Serien, Intensität derselben 98.
Allgemeine Koordinaten in der Wellengleichung 146, 149, kinetische Energie, Hamiltonsche Funktion 148.
„Anregungswahrscheinlichkeit“ einer Eigenschwingung 200, Darstellung derselben durch Koordinaten-Matrizen 203.
Antisymmetrische Eigenfunktionen 275, 283.
Approximationsverfahren von Ritz 132, von Wentzel und Brillouin 158.
 α -Strahlen, Ablenkung durch Atome 226, Anzahl der gestreuten — als Funktion des Streuwinkels 231.
Asymptotische Lösung von Differentialgleichungen 16.
Auger, P., Richtungsverteilung der Photo-Elektronen 224.
Ausfallen von Bandenlinien 157.
Außerwesentlich singuläre Stellen linearer Differentialgleichungen 11.
Austausch-Entartung 268.
Auswahlregeln, allgemeine Form 54, beim Rotator 65, 66, beim Kepler-Problem 92, beim Zeeman-Effekt 145.
Azimutale Quantenzahl, frühere und jetzige Normierung 73.
Balmer-Term 73, 183, — Serie, Intensität derselben 94.
Bandenspektrum, wellenmechanische Theorie der — 25, der Rotationsbanden 20, alte Theorie der — 25, 29, 31, diskretes und kontinuierliches 30, — von Isotopen 29, Intensitäten in — 69, — von symmetrischen Kreisel-Molekülen 146, Ausfallen von Banden-Linien 157, Nullzweig bei symmetrischen Kreisel-Molekülen 157.
Barnett, C. S., vollständige Polarisation beim Compton-Effekt 260.
Bearden, J. A., vollständige Polarisation beim Compton-Effekt 260.
Beck, G., wellenmechanische Theorie des Photo-Effekts 208.
Besselsche Funktionen, Differentialgleichung 15, asymptotische Darstellung 16.
Bethe, H., Theorie der Kristallbeugung von Elektronen 241.

- Beugung von Materie-Teilchen an einzelnen Hindernis 226, — an regelmäßigen Gittern (Kristallbeugung) 241, — von Elektronen-Strahlen in He 236, an dünnen Metall-Folien 241, 249.
- Bohr, N., Ungenauigkeits-Relation und prinzipielle Unschärfe 300, Bohrsches Magneton wellenmechanisch erklärt 109, Bohrsches Magneton als Moment des Kreisel-Elektrons 306.
- Born, M., „Zur Quanten-Mechanik“ 34, Probleme der Atomdynamik 38, Stoßprobleme 226, Statistische Auffassung der Quanten-Mechanik 99.
- Bothe, W., Richtungsverteilung der Photo-Elektronen 224.
- Bowen, J. S. und Millikan, R. A., verschiedene Deutung für wasserstoffähnliche und für die anderen Spektren 139.
- Brechungs-Gesetz der ψ -Wellen 247.
- Brechungs-Index, wellenmechanische Definition (Dispersions-Theorie) 199, — von Materie-Wellen bei Kristallbeugung 242, Berechnung desselben 245.
- Breit, G., Compton-Effekt an freien Elektronen 251.
- Brillouin, L., Approximationsverfahren zur Lösung der Wellengleichung 158.
- Brogie, L. de, Thèse 8, —sche Wellenlänge 9, Phasen- und Gruppen-Geschwindigkeit der —-Wellen 46.
- Bubb, F. W., Richtungsverteilung der Photo-Elektronen 223.
- Compton, A. H. und Simon, A. W., Impuls-Satz beim Compton-Effekt 257.
- Compton, A. H. und Woo, Y. H., Linienschärfe und Atomnummer beim Compton-Effekt 258, —-Debyesche Formel 256.
- Compton-Effekt 250, Energie-Satz 252, Moment-Matrix 253, Impuls-Satz 256, Breite der verschobenen Linie 257, Analogie im Sichtbaren (Raman-Effekt) 205, Polarisation 259, Intensität 261.
- Condon, E. U., Phasen- und Gruppen-Geschwindigkeit beim normalen Zeeman-Effekt 142.
- c -Zahlen 286.
- Czerny, M., ultrarote Rotationsbanden 21.
- Davisson, L. H. und Germer, C., Kristallbeugung von Elektronen-Strahlen 241.
- Debye, P., Übergang Wellenoptik—Strahlenoptik 5.
- Dennison, D. M., symmetrischer Kreisel nach der Quanten-Mechanik 146.
- Deslandresscher Term 240.
- Diagonal-Matrix der Energie 42.
- Dichte, Definition nach Schrödinger 52, Dichte und Strom 105, „retardierte“ Dichte 206.
- Differential-Ausdrücke, adjungierte 125, selbstadjungierte 125.
- Differential - Gleichungen, lineare 11, wesentlich und außerwesentlich singuläre Stellen 11, Rekursions-Formel 11, Riccati-sche Differentialgleichung der Wellenmechanik 159.
- Dirac, P. A. M., Dirac-Jordansche Transformations - Theorie 300, Theorie des Kreisel-Elektrons 139, 302, Quantentheorie der Strahlung 56, 99, Compton-Effekt an freien Elektronen 251.
- Diskretes Spektrum bei Banden 30, beim Kepler-Problem 71.
- Dispersions-Theorie 193, kohärente Streuung 197, zugehörige Moment-Matrix 199, Dispersionsformel 199, Oscillatorenstärke 200, negative Dispersions-

- glieder 202, Zahl der Dispersions-
elektronen 203, inkohärente
Streuung siehe Smekal-Sprünge.
- Donder, Th. de, relativistische
Verallgemeinerung der Wellen-
gleichung 138.
- Doppelbrechung, vermeintliche,
im Magnetfeld 115.
- Dungen, H. van den, relati-
vistische Verallgemeinerung der
Wellengleichung 138.
- Dymond, E. G., Beugung von
Elektronenstrahlen in He 236.
- Ebener Oscillator 23, Rotator
22.
- Eckart, C., Identität der wellen-
mechanischen und quanten-
mechanischen Resultate 61.
- Eigenfunktionen 9, Normierung
52, Knoten 86, Vollständigkeits-
Relation 173, 261, antisymmetri-
sche, symmetrische 275, 283.
- Eigenwerte 9, mehrfache — 22,
mehrfache bei Störungsproble-
men 174.
- Einsteinsche photo-elektri-
sche Gleichung 211.
- Elastische Stöße 240, — von
 α -Teilchen mit Atomen 226.
- Elektronen - Emission aus
einem Atom 210.
- Elektronen-Drall 102, 311, —
und magnetisches Moment einer
Schale 110, bei Wasserstoff 111,
bei Helium 273.
- Elektronen-Strahlen, Beugung
in He 236, Kristallbeugung 241,
an dünnen Metall-Folien 241,
249, Stoß mit Atomen 235, Stoß
mit raumfesten Molekülen 237.
- „Ellipsen-Bahnen“ 71, 210.
- Elsasser, W., Beugung von Ma-
terie-Teilchen 226.
- Energie, Diagonalmatrix der —
42, kinetische — in allgemeinen
Koordinaten 148, kinetische —
des symmetrischen Kreisels 150,
— -Satz beim Compton-Effekt
252, — -Satz wellenmechanisch
umgedeutet 284, kinetische —
wellenmechanisch 284, 286, po-
tentielle — wellenmechanisch
283.
- Entartung 22, beim Kepler-
Problem 74, entartete Störungs-
probleme 174, Austausch-(Re-
sonanz-)— 268.
- Epstein, S., normaler Zeeman-
Effekt 142, Stark-Effekt zweiter
Ordnung nach der alten Quanten-
theorie 192, — -Schwarz-
schildsche Formel 187.
- Eulersche Winkel in der
Wellengleichung 149.
- Feinstruktur, relativistische —
Formel nach Schrödinger 134,
nach (Sommerfeld und) Dirac
334, 336, — des He-Spektrums
273.
- Fermi, E., Theorie des Magnetons
109, Stoß von Elektronen mit
raumfesten Molekülen 237.
- Flächensatz, wellenmechani-
scher, Integralform 290, Dif-
ferentialform 294, beim Kepler-
Problem 296, 299, beim Kreisel-
Elektron 308, 318.
- Fock, V., relativistische Ver-
allgemeinerung der Wellen-
gleichung 138.
- Fraser, R., Kugelsymmetrie der
Wirkungssphäre 115, magneti-
sche Doppelbrechung 116.
- Frenkel, J., vorwellenmechani-
sche Theorie des Kreisel-Elek-
trons 307.
- Frequenzbedingung 1, 54, 55.
- Fues, E., wellenmechanische Theo-
rie der Banden 25.
- Fünfdimensionale Relativi-
tätstheorie 121.
- Gebauer, R. und Rausch v.
Traubenberg, H., Starkeffekt
2. Ordnung 192.
- Germer, C. und Davisson, L. H.,
Kristallbeugung von Elektro-
nenstrahlen 241.

- Gordon, W., relativistische Verallgemeinerung der Wellengleichung 138, Variationsprinzip der Wellenmechanik 130, Stoß von Materie-Teilchen mit Atomkernen 234, Compton-Effekt an freien Elektronen 251.
- Goudsmit, S. und Uhlenbeck, G. E., Alkali - Auffassung des Wasserstoff - Spektrums 139, Elektronen - Drall - Hypothese 307, 312.
- Greenscher Satz in verallgemeinerter Form 125, 129.
- Gruppen-Geschwindigkeit 47, von de Broglie-Wellen 46, beim Zeeman-Effekt 143, bei der Kristallbeugung von Materie-Wellen 245.
- Gruppen-Quantenzahl 110.
„ γ -Strahl-Mikroskop“ 300.
- Halbierungskegel der Photo-Emission 218, 222.
- Hamiltonsche Optik und Mechanik 3, — Funktion in allgemeinen Koordinaten 148, — Quaternionen 317.
- Hansen, G., Feinstruktur von Wasserstoff 138, von Helium 266.
- Harmonischer Oscillator 17, Eigenwerte 19, nach der Matrizen-Methode 35, nach Wentzel-Brillouin 162.
- Hauptachsen - Problem der Störungstheorie 179.
- Haupt-Quantenzahl als Quanten-Summe in Polar-Koordinaten 73, in parabolischen Koordinaten 183, beim Kepler-Problem mit Kreisel-Elektron 337.
- Heisenberg, W., Zitat seiner Arbeiten über Quanten-Mechanik 34, — Heliumspektrum 266, Ungenauigkeits-Relation 299, anschaulicher Inhalt der Quanten-Mechanik 300, — und Kramers, H. A., Dispersionsformel 200, 201.
- Helium, Wechselsatz bei — 112, Ionisierungs - Spannung 132, wellenmechanische Theorie des — 265, allgemeine Struktur des Spektrums 267, Energie-Unterschied der Ortho- und Paraterme 272, numerische Berechnung desselben 277, 282, Feinstruktur 273, symmetrische, antisymmetrische Eigenfunktionen 275, Singulett-, Triplett-System 274, Paulisches Prinzip bei He 275, nicht-kombinierende Termsysteme 271, 275, Charakter des Grundterms 275, Aufspaltungen 276, partiell verkehrte, verkehrte Terme 276.
- Henri, V. und Schou, S. A., Bandenspektren von Kreisel-Molekülen 146.
- Hermitesche Matrix 37.
- Hermitesche Polynome 20, graphische Darstellung 19, analytische Darstellung 59.
- Houston, W. V., Temperatur-Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit 241, He-Feinstruktur 266.
- Hylleraas, E., Numerische Berechnung von Energie-Niveaus 132.
- „Hyperbel-Bahnen“ 78, 210.
- Impuls, wellenmechanische Umdeutung 285, —-Satz, wellenmechanisch 288, —-Satz beim Compton - Effekt 256, —-Moment wellenmechanisch 290, Erhaltung des —-Moments, Integralform 292, Differentialform 295, beim Kepler-Problem 297, 299, —-Operator 286.
- Inhomogene Wellengleichung 171.
- Inkohärente Streuung 203 (siehe Smekal-Sprünge).
- Innere Quantenzahl j , 111, 318, 322, 338.
- Intensität, Maß derselben 55, — von Bandenlinien 69, — der

- Lyman- und Balmer-Serie 94,
— beim Stark-Effekt 193, —
beim Compton-Effekt 261.
- Jacobische Polynome 157.
- Jordan, P., „zur Quanten-Mechanik“ 34, Wahrscheinlichkeits-Amplituden 99, 100.
- Kallmann, H. und Mark, H., Polarisation beim Compton-Effekt 260.
- Kaluza, Th., fünfdimensionale Relativitätstheorie 121.
- Kellner, G., numerische Berechnung von Energie-Niveaus 132.
- Kepler-Problem 70, diskretes Spektrum, „Ellipsen-Bahnen“ 71, asymptotische Lösung der Differentialgleichungen 71, 80, Polynom - Methode 72, Eigenwerte 73, Entartung 74, kontinuierliches Spektrum, „Hyperbel-Bahnen“ 78, zwei- und eindimensionales — 80, Schwerpunkts-Satz beim — 90, Auswahlregeln 92, relativistisches (Schrödingersche Theorie) — 132, Unendlichwerden der Eigenfunktionen beim relativistischen — 136, — nach der Methode von Wentzel-Brillouin 165, — nach Dirac (Kreisel-Elektron) 331.
- Kernbewegung (beim Kepler-Problem) 89.
- Kinetische Energie siehe Energie.
- Kirchner, F., Richtungsverteilung der Photo-Elektronen 223, Rückstoß-Elektronen beim Compton-Effekt 260.
- Klein, F., Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert 3.
- Klein, O., relativistische Verallgemeinerung der Wellengleichung 138, Compton-Effekt am freien Elektron 251.
- Knoten der Eigenfunktionen 86.
- Kohärente Streuung 197, zugehörige Moment-Matrix 199, siehe auch Dispersionstheorie.
- Kokubu und Takamine, Stark-Effekt 2. Ordnung 192.
- Komplexe Form der Eigenfunktionen bei Magnetfeld 109, 141.
- Komplexe Integration in der Wellenmechanik 160.
- Kontinuierliches Spektrum, bei Banden 30, beim Kepler-Problem 78.
- Koordinaten, Matrix-Element 54, allgemeine — in der Wellengleichung 146, 149, kinetische Energie in allgemeinen — 148, Hamiltonsche Funktion in allgemeinen — 148, zyklische — beim symmetrischen Kreisel-Molekül 153, parabolische — in der Wellengleichung 181.
- Kraft - Moment wellenmechanisch umgedeutet, Integralform 290, Differentialform 295.
- Kramers, H. A. und Heisenberg, W., Dispersionsformel 200, 201.
- Kratzer, A., alte Bandentheorie 25, 29, 31.
- Kreisel-Elektron (siehe auch Elektronen-Drall) 302, kräftefrei 302, Differentialgleichung 303, — im elektromagnetischen Feld 304, magnetisches Moment 306, mechanisches Moment 307, 311, Flächensatz 308, 318, Differentialgleichung in Polarkoordinaten 313, Integration in den Winkelkoordinaten 318, vierreihige Matrizen 326, radiale Differentialgleichungen des Kepler-Problems 331, Feinstrukturformel 334, Alkali-Charakter des Wasserstoff-Spektrums 339.
- Kreisel - Molekül, symmetrisches, Quantelung nach der

- Wellenmechanik 145, Bandenspektrum 146, zyklische Koordinaten 153, Nullzweig 157.
- Krishnan, K. S. und Raman, C. V., Raman-Effekt 205.
- Kristallbeugung von Materieteilchen 241, Gruppen- und Phasen-Geschwindigkeit bei der — 245.
- Kristallgitter-Kräfte 116.
- Kronig, R. de L. und Rabi, J. J., Symmetrischer Kreiselnach der Wellenmechanik 146.
- K-Schale in der Wellenmechanik 89.
- Kudar, J., relativistische Verallgemeinerung der Wellengleichung 138.
- Kugelfunktionen, Differentialgleichung 10, 11, 63, Kugelflächenfunktionen 11, zugeordnete — 14, graphische Darstellung 15, Orthogonalität 63, Normierung 14, 65, Additionstheorem 103.
- Kugel-Symmetrie der Wirkungssphäre im *S*-Zustand 114, allgemein bei abgeschlossenen Schalen 101.
- Kugel-Welle, de Brogliesche 210.
- Kunsmann, Kristallbeugung von Elektronen-Strahlen 241.
- Ladungs-Verteilung, sphärische und axiale Symmetrie derselben 88, Symmetrie der — bei abgeschlossenen Schalen 101, bei nicht abgeschlossenen Schalen 105.
- Laguerresche Polynome, Differentialgleichung 30, analytische Darstellung 75, graphische Darstellung 83.
- Larmor-Präzession 141.
- Larmorscher Satz, wellenmechanisches Analogon 141.
- Legendresche Polynome 14.
- Leitfähigkeit, Temperatur-Abhängigkeit der elektrischen — 241.
- Lewis, G. N., Oktett-Theorie 104.
- Lorentzsches Triplett 145.
- L-Schale in der Wellenmechanik 89.
- Lyman-Serie, Intensität 94.
- Magnetfeld, Einführung desselben in die Wellengleichung 122, komplexe Form der Eigenfunktionen bei — 109, 141.
- Magnetische Doppelbrechung 115.
- Magneton, Bohrsches, wellenmechanisch erklärt 109, als magnetisches Moment des Kreiseln-Elektrons 306.
- Manneback, C., symmetrischer Kreiselnach der Wellenmechanik 146.
- Mark, H. und Kallmann, H., Polarisation beim Compton-Effekt 260.
- Mark, H. und Wierl, Intensität beim Stark-Effekt 193.
- Matrix-Element, der Koordinaten 54, der Störungsfunktion 179, des Stromes 107.
- Matrizen, —-Rechnung 36, zweireihige 313, vierreihige 326.
- Mehrfache Eigenwerte 22, beim Kepler-Problem 74, bei Störungsproblemen 174.
- Mehrkörper-Problem 282.
- Membran, schwingende 172, rechteckige 175, quadratische 175, kreisförmige 177.
- Millikan, R. A. und Bowen, J. S., verschiedene Deutung für wasserstoffähnliche und für die übrigen Spektren 139.
- Mitbewegung des Kerns 89.
- Moleküle, zweiatomige, Schwerpunkts- und Relativ-Bewegung 33, als symmetrische Kreiseln siehe Kreiseln-Moleküle.
- Moment, elektrisches — eines wellenmechanischen Zustands

- 53, eines Übergangs 53, retardiertes — 207, beim Compton-Effekt 253, —-Operator 295, iterierter —-Operator 298, magnetisches — des Kreisel-Elektrons 304, 306, mechanisches — des Kreisel-Elektrons 307.
- M*-Schale in der Wellenmechanik 89.
- Mulliken, R. S., Bandenspektren von Isotopen 29.
- Negative Dispersionsglieder 202.
- Nichtentartete Störungsprobleme 170.
- Nichtkohärente Streuung 203 (siehe Smekal-Sprünge).
- Nichtkombinierende Term-systeme 271, 275, 283.
- Normaler Zeeman-Effekt 140, Auswahlregel, Polarisation 145, Gruppen- und Phasen-Geschwindigkeit beim — 143.
- Normierung der Eigenfunktionen 52, beim linearen harmonischen Oscillator 57, 60, beim Rotator im Raum 65, beim Kepler-Problem 77.
- Nullstellen bei einem System orthogonaler Polynome 87.
- Nullzweig bei symmetrischen Kreisel-Molekülen 157.
- Numerische Berechnung von Energie-Niveaus 132.
- Oktett-Theorie 104.
- Oppenheimer, J. R., Stoß von Materie-Teilchen mit Atom-Kernen 234.
- Orthogonale Polynome, Nullstellen 87.
- Orthogonalität der Eigenfunktionen 52.
- Ortho-Helium, Energie-Unterschied zu Par-Heliumtermen 272, Zuordnung von Eigenfunktionen zu —-Termen 273.
- Oscillator, linearer harmonischer 17, Übergänge und Zustände des linearen harmonischen — 44, 61, Eigenwerte 19 (nach der Matrizen-Methode 35), nach Wentzel-Brillouin 162, — in der Ebene und im Raum 23.
- „Oscillatoren-Stärke“ 200.
- Oscillierender Rotator 25.
- Parabolische Koordinaten in der Wellengleichung 181.
- Par - Helium, Energie - Unterschied zu Ortho-Heliumtermen 272, Zuordnung von Eigenfunktionen zu —-Termen 273.
- Partiell verkehrte Terme bei He 276.
- Paschen - Back - Effekt bei Wasserstoff 112, 138, 140.
- Pauli, W. jr., Intensitäten im Wasserstoff-Spektrum 96, statistische Auffassung d. Quanten-Mechanik 99, —sches Prinzip 101, bei He 275, —sches Prinzip und Antisymmetrie der Eigenfunktionen 283, Theorie des Kreisel-Elektrons 317.
- Pauling, L., graphische Darstellung der Wasserstoff-Eigenfunktionen und -Dichten 85, 88.
- Phasen-Geschwindigkeit, von de Broglie-Wellen 46, beim Zeeman-Effekt 143, bei der Kristallbeugung von Materie-Wellen 245.
- Photo-Effekt 207, Richtungsverteilung bei langen Wellen 211, bei kurzen Wellen 215, relative Zahl der Photo-Elektronen bei langen Wellen 213, 215, bei kurzen Wellen 218, in der Nähe des Maximums der Photo-Emission 220, Einseitigkeit der Photo-Emission 215, 219, Maximum der Photo-Emission 220, Absolutwert der Photo-Emission 222.
- Photo-elektrische Gleichung 211.

- „Platzwechsel“ von Elektronen bei He 270.
- Polarisation 54, — beim Zeeman-Effekt 145, — beim Compton-Effekt 259.
- Polynome, Legendresche 14; Hermitesche 20, graphische Darstellung 19, analytische Darstellung 59; Laguerresche 30, analytische Darstellung 75, graphische Darstellung 83; Nullstellen orthogonaler — 87; Jacobische 157.
- Polynom-Methode 13, beim Oscillator 19, oscillierenden Rotator 27, Kepler-Problem 72, relativistischen Kepler-Problem 134, symmetrischen Kreiselmolekül 156, Stark-Effekt 183, 192, beim Kepler-Problem mit Kreisellektron 336.
- Potentielle Energie siehe Energie.
- Prinzipielle Unschärfe mechanischer Größen 301.
- Quanten-Bedingungen in der Wellen-Mechanik und in der älteren Quanten-Theorie 158.
- Quanten-Mechanik, anschaulicher Inhalt 300, Identität der Resultate mit denen der Wellen-Mechanik 61, Matrizen-Methode 36.
- Quanten-Zahl, frühere und jetzige Normierung der azimuthalen — 73, — als Anzahl der Knoten der Eigenfunktionen 86, 161, Haupt- — als Quantensumme in Polarkoordinaten 73, in parabolischen Koordinaten 183, beim relativistischen Kepler-Problem 337, innere Quantenzahl 111, 318, 322, 338.
- Quaternionen von Hamilton 317.
- q -Zahlen 286.
- Rabi, J. J. und Kronig, R. de L., symmetrischer Kreiselnach der Wellenmechanik 146.
- Rademacher, H. und Reiche, F., Intensität beim symmetrischen Kreiselmolekül 146.
- Raman, C. V. und Krishnan, K. S., Raman-Effekt 205.
- Rausch v. Traubenberg, H. und Gebauer, R., Stark-Effekt 2. Ordnung 192.
- Reiche, F., symmetrischer Kreiselnach der Wellenmechanik 146.
- Reiche, F. und Rademacher, H., Intensität beim symmetrischen Kreiselmolekül 146.
- Rekursions-Formel, für die Entwicklungskoeffizienten an singulären Stellen von Differentialgleichungen 11, zweigliedrige 13.
- Relativistisches Kepler-Problem 132, Feinstrukturformel 134, 336.
- Relativistische Wellengleichung 119.
- Relativitäts-Theorie, fünfdimensionale 121.
- Resonanz-Entartung 268.
- Restglied beim Approximations-Verfahren von Wentzel und Brillouin 161.
- „Retardierte“ Dichte 206, — Moment 207.
- Riccatische Differentialgleichung der Wellenmechanik 159.
- Richtungsverteilung der Photo-Elektronen bei langen Wellen 211, bei kurzen Wellen 215, experimentell 223.
- Ritzsches Approximations-Verfahren 132.
- Rosenfeld, L. und Witmer, E. E., Theorie der Elektronenbeugung an Folien 250.
- Rotations-Banden, ultrarote 21.
- Rotator, im Raum 20, Eigenwerte 21, — in der Ebene 22, oscillierender — 25, Auswahlregeln 65.
- Rückstoß-Elektronen beim Compton-Effekt 260.

- Rupp, E., Elektronenbeugung an Folien 250.
- Rutherford'sche Formel 232.
- Schalen, Kugelsymmetrie abgeschlossener — 101, *K*-, *L*-, *M*-Schale in der Wellenmechanik 89, — Radius in der Wellenmechanik 89, Symmetrie der Ladungsverteilung nichtabgeschlossener — 105.
- Schrödinger, E., Zitat seiner Arbeiten über Wellenmechanik 2, Dichte-Definition 52, Einordnung der Frequenzbedingung in die Wellenmechanik 55, Feinstrukturformel 134, Störungstheorie 170, Compton-Effekt an freien Elektronen 251.
- Schou, S. A. und Henri, V., Bandenspektren von Kreisel-Molekülen 146.
- Schütz, W., magnetische Doppelbrechung 116.
- Schwarzschild - Epsteinsche Formel 187.
- Schwerpunkts-Satz beim Kepler-Problem 90, wellenmechanische Umdeutung des — 283, 287.
- Selbstadjungierte Differential-Ausdrücke 125.
- Simon, A. W. und Compton, A. H., Impuls-Satz beim Compton-Effekt 257.
- Singuläre Stellen, wesentliche und außerwesentliche von linearen Differentialgleichungen 11, Rekursionsformel für die Entwicklungskoeffizienten an — 11.
- Singulett-System bei He 274.
- Slater, J. C., Alkali-Auffassung des Wasserstoff-Spektrums 139.
- Smekal-Sprünge 203, experimenteller Nachweis 205, Moment-Matrix 207.
- Sommerfeld, A., Feinstrukturformel 163, Temperatur-Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit 241.
- Sommerfeld, A. und Unsöld, A., Alkali-Auffassung des Wasserstoff-Spektrums 139.
- Stark - Effekt 180, Wellengleichung 182, — 1. Ordnung 187, — 2. Ordnung 188, Intensitäten 193.
- Statistische Auffassung der Wellenmechanik 98.
- S-Terme, Symmetrie ihrer Ladungsverteilung 87, 100, 114.
- Stern - Gerlach - Effekt bei Wasserstoff 114.
- Stieltjesscher Momentensatz 62.
- Störungsfunktion, Matrix-Element der — 179.
- Störungstheorie 170, Störung im kontinuierlichen Spektrum 208, mehrfache Eigenwerte 174, Hauptachsen-Problem der — 179.
- Stoß, elastischer von α -Teilchen mit Atomen 226, von Elektronen mit Atomen 235, mit raumfesten Molekülen 237, — erster und zweiter Art 240.
- Strahlenoptik, Übergang zur Wellenoptik 5.
- Strahlung, quantentheoretische Behandlung 56, 99.
- Stratton, J. A., Streuformel bei sehr kurzen Wellenlängen 262.
- Streuung, von α -Strahlen an Atomen 226, kohärente — 197, inkohärente — 203.
- Strom und Dichte in der Wellenmechanik 105, — Matrix 107.
- Symmetrie, sphärische und axiale, der Ladungsverteilung 88, bei abgeschlossenen Schalen 101, bei nichtabgeschlossenen Schalen 105.
- Symmetrische Eigenfunktionen 275, 283.
- Symmetrischer Kreisel, Quantelung nach der Wellenmechanik 146, Intensitäten beim — 146,

- kinetische Energie des — 150, Wellengleichung 153, zyklische Koordinaten beim —-Molekül 153.
- Takamine und Kokubu, Stark-Effekt 2. Ordnung 192.
- Tartakowsky, Elektronen-Beugung an Folien 250.
- Terme, Singulett-, Triplett-Terme bei He 274, partiell verkehrte, verkehrte bei He 276, Deslandresscher Term 240, nicht-kombinierende Termsysteme 271, 275, 283.
- Thomson, G. P., Beugung von Elektronen-Strahlen an dünnen Metall-Folien 241, 249.
- Totalreflexion von Materiewellen 248.
- Transformationstheorie von Dirac-Jordan 300.
- Trumpy, B., Intensitäten in den Alkali-Serien 98.
- Uhlenbeck, G. E. und Goudsmit, S., Alkali-Auffassung des Wasserstoff-Spektrums 139, Hypothese vom Kreisell-Elektron 307, 312.
- Umdeutung klassischer Größen in der Wellenmechanik 283, Schwerpunkt 283, Koordinate 283, potentielle Energie 284, Energie-Satz 284, kinetische Energie 284, 286, Impuls 285, Schwerpunkts-Satz 287, Impuls-Satz 288, Flächen-Satz in Integral-Form 290, in Differential-Form 294, Impulsmoment 290, Kraftmoment in Integral-Form 290, in Differential-Form 295, Erhaltung des Impulsmoments in Integral-Form 292, in Differential-Form 295, beim Kepler-Problem 297, 299, Virial 292, Virial-Satz 292, Satz vom Mittelwert der kinetischen Energie 294, Anwendung desselben 82.
- Unendlich-Werden der Eigenfunktionen beim relativistischen Kepler-Problem 136.
- Ungenauigkeits-Relation 99, 299, beim Zeeman-Effekt 143.
- Unschärfe, prinzipielle, mechanischer Größen 301.
- Unsöld, A., Kugelsymmetrie abgeschlossener Schalen 101, scheinbare Abstoßung von Atomen 118, He-Grundterm 267.
- Unsöld, A. und Sommerfeld, A., Alkali-Auffassung des Wasserstoff-Spektrums 139.
- Unsymmetrische Eigenfunktionen 275, 283.
- Variationsprinzip der Wellenmechanik 130, 131.
- Verkehrte Terme bei He 276.
- Viererstrom in der Wellenmechanik 124.
- Vierreihige Matrizen 326.
- Virial in der Wellenmechanik 292.
- Vollständigkeits-Relation d. Eigenfunktionen 173, 261.
- Voreilen des Maximums der Photo-Emission bei kurzen Wellen 215, Voreilwinkel 224.
- Wahrscheinlichkeits - Amplitude 99, 100.
- „Wahrscheinlichkeits-Paket“ 301.
- Waller, J., Stark-Effekt 2. Ordnung 191.
- Wasserstoff, Stern - Gerlach-Versuch bei — 114, —-Spektrum: Alkali-Ähnlichkeit 111, 112, 137, 139, 339, Feinstruktur 134, Paschen-Back Effekt 112, 138, 140, Intensitäten 94, graphische Darstellung der Eigenfunktionen 85, der Ladungsverteilung 88, Wechselsatz und Wasserstoff-Spektrum 112, neue Systematik der Wasserstoff-Terme 111, 339.

- Wechsel-Satz, bei H und He 112.
- Wellenfunktion 6.
- Wellengleichung 6, für den kräftefreien Massenpunkt 8, Oscillator in der Ebene 18, Rotator im Raum 20, Rotator in der Ebene 22, Oscillator in der Ebene und im Raum 23, oscillierender Rotator 24, zweiatomige Molekel 32, zeitabhängige — 50, Kepler-Problem in drei Dimensionen 70, in zwei Dimensionen 80, in einer Dimension 82, relativistische — (Schrödinger) 120, 122, — relativistisches Kepler-Problem (Schrödinger) 132, Zeeman-Effekt 140, — in allgemeinen Koordinaten 149, symmetrisches Kreiselmolekül 153, — und alte Quantentheorie 158, — mit Störungsglied 171, Stark-Effekt 181, 182, 184, 189, Dispersion 194, α -Strahlbeugung 228, Helium-Problem 266, 278.
- Wellengruppe 49.
- Wellenlänge, de Brogliesche 8.
- „Wellenpaket“ 49.
- Wentzel, G., Stark-Effekt 2. Ordnung 191, Photo-Effekt 208, Stoß-Probleme 226, Compton-Effekt an gebundenen Elektronen 251.
- Wentzel, G. und Brillouin, L., Approximations-Verfahren zur Lösung der Wellengleichung 158.
- Wesentlich singuläre Punkte linearer Differentialgleichungen 11.
- Wierl und Mark, H., Intensitäten beim Stark-Effekt 193.
- Williams, E. J., Richtungsverteilung der Photo-Elektronen 224.
- Wirkungssphäre, Kugelsymmetrie derselben im *S*-Zustand 114.
- Witmer, E. E. und Rosenfeld, L., Theorie der Elektronenbeugung an Folien 250.
- Woldering, E., Bandenspektra von Isotopen 29.
- Woo, Y. H. und Compton, A. H., Linienschärfe u. Atom-Nummer beim Compton-Effekt 258.
- Zeeman-Effekt, normaler 140, Phasen- und Gruppengeschwindigkeit beim — 143, Ungenauigkeits-Relation beim — 143, Auswahlregel, Polarisation 145.
- Zeitgleichung (zeitabhängige Wellengleichung) 50.
- Zimmermann, W., Intensität beim Stark-Effekt 2. Ordnung 193.
- Zugeordnete Kugelfunktionen 14.
- Zweireihige Matrizen 313.
- Zyklische Koordinaten beim symmetrischen Kreiselmolekül 153.

Druckfehler und Verbesserungen.

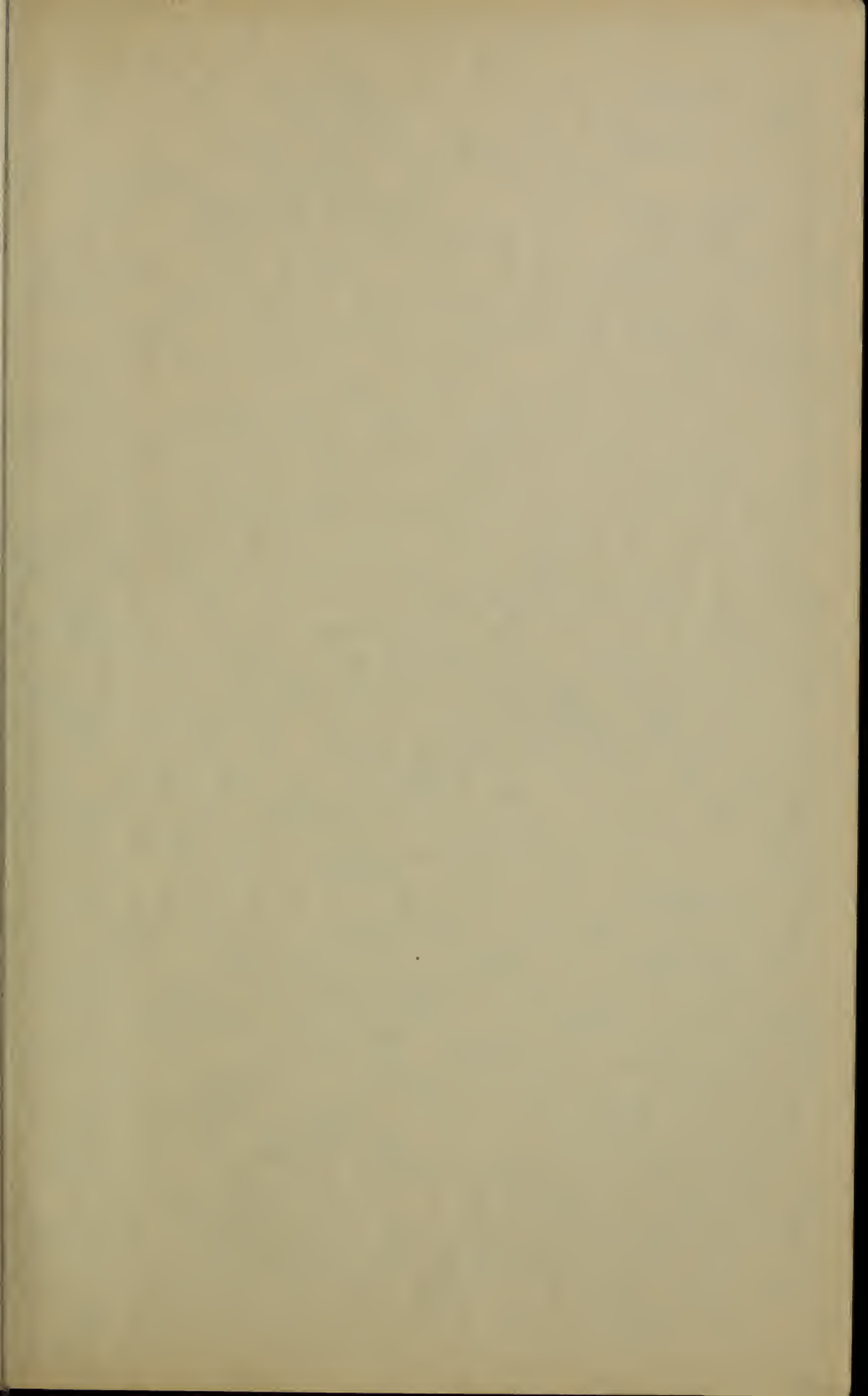
S. 102, Zeile 7 von oben: hinter „fähig ist“ füge ein: ¹⁾.

S. 102, Zeile 14 von oben: statt ¹⁾ setze ²⁾.

S. 102. Die neue Fußnote ¹⁾ lautet: „Dies ist die Hypothese von Goudsmit und Uhlenbeck; das magnetische Moment des Elektrons wird gleich einem Bohrschen Magneton. Eine Begründung für die Größe des mechanischen und magnetischen Moments des Elektrons wird sich aus der Diracschen Theorie (Kap. II, § 10) ungedwungen ergeben.“

Die bisherige Fußnote ¹⁾ wird ²⁾.

S. 146, Anm. 2, letzte Zeile statt 42 setze 41.



7. 3. 18.

1450

